

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 F 9/32

C 08 K 5/53

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 46 218 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 46 218

⑳

Aktenzeichen:

P 26 46 218.0

㉑

Anmeldetag:

13. 10. 76

㉒

Offenlegungstag:

28. 4. 77

㉓

Unionspriorität:

㉔ ㉕ ㉖

14. 10. 75 Japan 124164-75

23. 1. 76 Japan 6924-76

13. 2. 76 Japan 15088-76

13. 2. 76 Japan 15090-76

㉗

Bezeichnung:

Neue Phosphor-enthaltende Verbindungen

㉙

Anmelder:

Toyo Boseki K.K., Osaka (Japan)

㉚

Vertreter:

Deufel, P., Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.rer.nat.;
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte,
8000 München

㉛

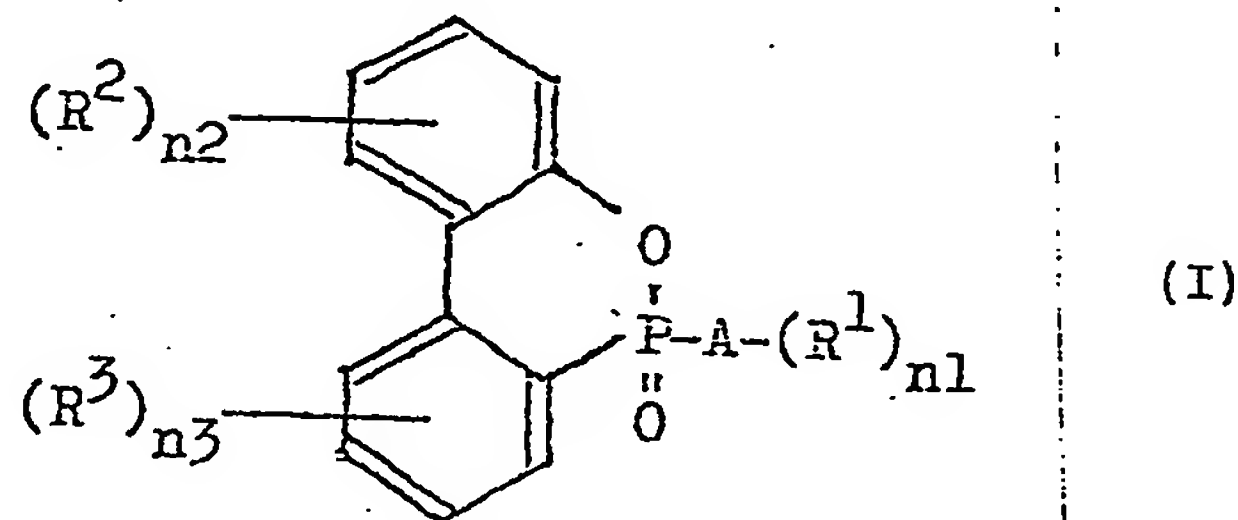
Erfinder:

Endo, Seiji; Kashiara, Takao; Osako, Akitada; Shizuki, Tatsuhiko;
Ikegami, Tadashi; Otsu (Japan)

DT 26 46 218 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Phosphor-enthaltende Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (I)



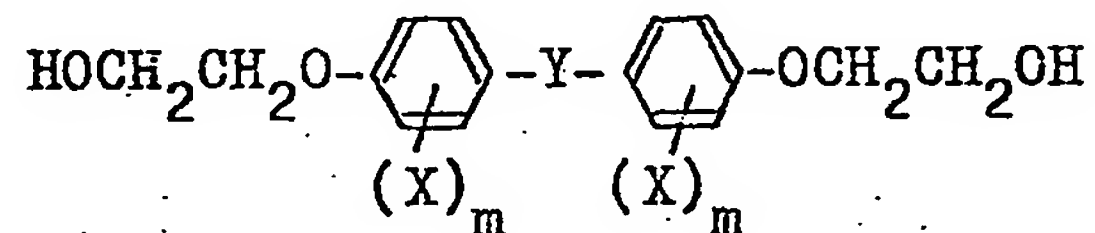
worin R^1 eine esterbildende funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Klasse, die aus $-COOR^4$, $-OR^5$ und $-OCOR^6$ besteht, ist, wobei R^4 ein Wasserstoffatom, eine Carbonylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die eine Hydroxylgruppe oder eine Carboxylgruppe enthalten kann, bedeutet, R^5 ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die eine Hydroxylgruppe oder eine Carboxylgruppe enthalten kann, ist und R^6 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, die eine Hydroxylgruppe oder eine Carboxylgruppe enthalten kann, darstellt, R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Gruppen sind, die jeweils aus Halogenatomen sowie Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ausgewählt werden, A eine zweiwertige oder dreiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet und n_1 eine ganze Zahl von 1 oder 2 ist, und n_2 und n_3 jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 4 bedeuten.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A eine dreiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.
3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 für $-COOR^7$ steht, wobei R^7 ein Wasserstoffatom, eine

Methylgruppe, eine Äthylgruppe oder eine 2-Hydroxyäthylgruppe bedeutet.

4. Phosphor-enthaltende flammfestmachende Mittel, deren Phosphor-atomgehalt oberhalb 2000 ppm liegt, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Umsetzung wenigstens einer ungesättigten Verbindung, die wenigstens eine esterbildende funktionelle Gruppe enthält, 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid oder einer Benzolkern-substituierten Verbindung davon mit wenigstens einer esterbildenden Verbindung, ausgewählt aus Dicarbonsäuren oder esterbildenden Derivaten davon, Diolen oder esterbildenden Derivaten davon sowie Oxycarbonsäuren oder esterbildenden Derivaten davon erhalten worden sind.
5. Flammfeste Polyester, deren Phosphoratomgehalt 500 bis 50000 ppm beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Phosphor-enthaltende Verbindung der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 und/oder einen Rest davon als Teil der sich wiederholenden Einheiten enthalten.
6. Verfahren zur Herstellung der flammfesten Polyester nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Dicarbonsäure oder ein esterbildendes Derivat davon oder wenigstens eine Oxycarbonsäure oder ein esterbildendes Derivat davon mit einer Phosphor-enthaltenden Verbindung der allgemeinen Formel (I) zur Umsetzung gebracht wird.
7. Flammfeste Polyester nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie unter Verwendung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), worin A eine dreiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, R^1 für $-COOR^7$ steht, wobei R^7 eine Gruppe ist, die aus einem Wasserstoffatom, einer Methylgruppe, einer Äthylgruppe oder einer 2-Hydroxyäthylgruppe besteht, erhalten worden sind.

8. Flammfeste Polyester nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie unter Verwendung von Terephthalsäure oder eines esterbildenden Derivats davon als Dicarbonsäure oder dem esterbildenden Derivat davon und wenigstens einem Glykol, ausgewählt aus Alkylenglykolen, deren Kohlenstoffatomanzahl weniger als 5 beträgt, sowie 1,4-Cyclohexandimethanol als Diol oder dem esterbildenden Derivat davon erhalten worden sind.
9. Flammfeste Polyester nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Verwendung eines Glykols der folgenden allgemeinen Formel als ein Teil des Diols oder des esterbildenden Derivats davon



worin X für ein Halogenatom steht, Y eine Alkylidengruppe, Cycloalkylidengruppe, Arylalkylidengruppe, -S-, -SO-, SO₂- oder -O- ist und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, erhalten worden sind.

MÜLLER-BORÉ · DEUFEL · SCHÖN · HERTEL

PATENTANWÄLTE

2646218

4.

DR. WOLFGANG MÜLLER-BORÉ
(PATENTANWALT VON 1927 - 1975)
DR. PAUL DEUFEL, DIPL.-CHEM.
DR. ALFRED SCHÖN, DIPL.-CHEM.
WERNER HERTEL, DIPL.-PHYS.

13. OKT. 1976

S/Sm - T 1374

Toyo Boseki Kabushiki Kaisha

Osaka / Japan

Neue Phosphor-enthaltende Ver-
bindungen

Die Erfindung betrifft neue Phosphor-enthaltende Verbindungen. Insbesondere befaßt sich die Erfindung mit neuen Phosphor-enthaltenden Verbindungen, die eine ausgezeichnete Verträglichkeit und Wärmestabilität besitzen, wenn sie zu Verbindungen mit hohen Molekulargewichten zugesetzt werden, wie beispielsweise Polyestern oder Polyamiden, um geformte Produkte

8 MÜNCHEN 80 · SIEBERTSTR. 4 · POSTFACH 800720 · KABEL: MUEBOPAT · TEL. (089) 474005 · TELEX 5-24285

709817/1106

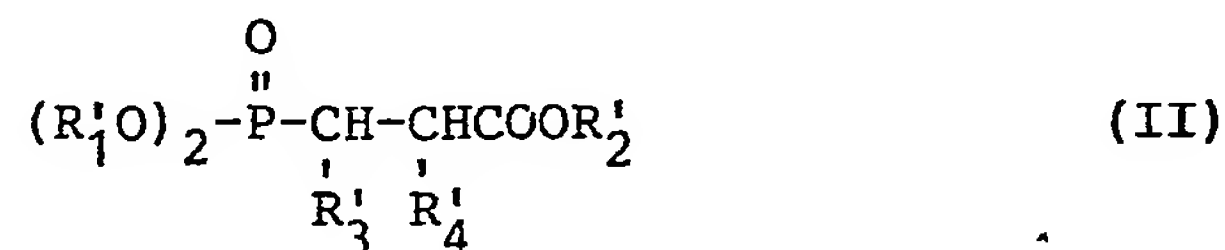
-5-

zu erzeugen. Diese Verbindungen liefern eine hohe Flammfestigkeit.

In den vergangenen Jahren ist der Bedarf an verschiedenen geformten Produkten, wie beispielsweise Fasern, mit flammfesten Eigenschaften gestiegen. Es ist viel Arbeit investiert worden, um derartige Produkte herzustellen. Um geformten Produkten, die aus linearen Polyestern hergestellt werden, eine Flammfestigkeit zu verleihen, sind viele Vorschläge bekannt geworden. Beispielsweise ist ein Verfahren bekannt geworden, bei dessen Durchführung bei der Erzeugung des Polymeren eine flammhemmende Substanz zum Zwecke einer Copolymerisation oder eines Einmischens zugesetzt wird. Ferner ist ein Verfahren bekannt, bei dessen Durchführung bei der Herstellung vorgeformten Produkten eine flammhemmende Substanz in den linearen Polyester eingeknetet wird. Ein weiteres Verfahren ist bekannt, bei dessen Durchführung dadurch eine Flammfestigkeit erzielt wird, daß aus linearen Polyestern geformte Produkte einer Nachbehandlung unterzogen werden. Unterzieht man diese Verfahren einer Überprüfung im Hinblick auf ihre industrielle Bedeutung, so ist das Verfahren, bei dessen Durchführung eine flammhemmende Substanz bei der Herstellung des Polyesters für eine Copolymerisation zugesetzt wird, das vorteilhafteste insofern, als es am einfachsten durchzuführen ist und die verschiedenen Eigenschaften der gebildeten geformten Produkte nicht verschlechtert werden. Für diesen Zweck wurden bisher verschiedene Phosphorverbindungen verwendet. Werden Phosphorverbindungen bei der Herstellung von Polyestern zugesetzt, dann war es übliche Praxis, Phosphorsäureester, wie Triphenylphosphat, oder Phosphonsäuren, wie Benzolphosphonsäurederivate, zu verwenden. Setzt man jedoch derartige Verbindungen ein, dann treten verschiedene Probleme auf. Beispielsweise kann ein Katalysatoraktivitätsverlust bei der Herstellung der Polyester eintreten. Ferner können Ätherverknüpfungen gebildet werden, wodurch der Schmelzpunkt des erhaltenen Polymeren herabgesetzt wird, wobei derartige Verknüpfungen auch die Ursache für eine Gelierung des Polymeren sein können. Infolge der erheblichen Entweichung von Phosphorverbindungen aus dem Polymerisationssystem ist es schwierig,

ein Polymeres mit ausgezeichneter Flammfestigkeit zu erzielen. Darüber hinaus wird die Umgebung durch die Entweichung von Phosphorverbindungen verschmutzt.

Zur Lösung dieser Probleme wurden geeignete Phosphorverbindungen vorgeschlagen. Beim Einsatz der weiter unten erwähnten Phosphonsäurederivate mit einer besonderen Struktur können lineare Polyester in der gleichen Weise durch Polymerisation der herkömmlichen Polyester erzeugt werden, ohne daß dabei wesentliche Probleme auftreten. Die auf diese Weise erhaltenen Polyester weisen ein sehr geringes Ausmaß an Ätherverschmutzungen auf und besitzen eine ausgezeichnete Flammfestigkeit (vgl. die JA-OS 7072/1975). Die vorstehend erwähnten Phosphonsäurederivate besitzen eine Struktur gemäß folgender allgemeiner Formel (II)

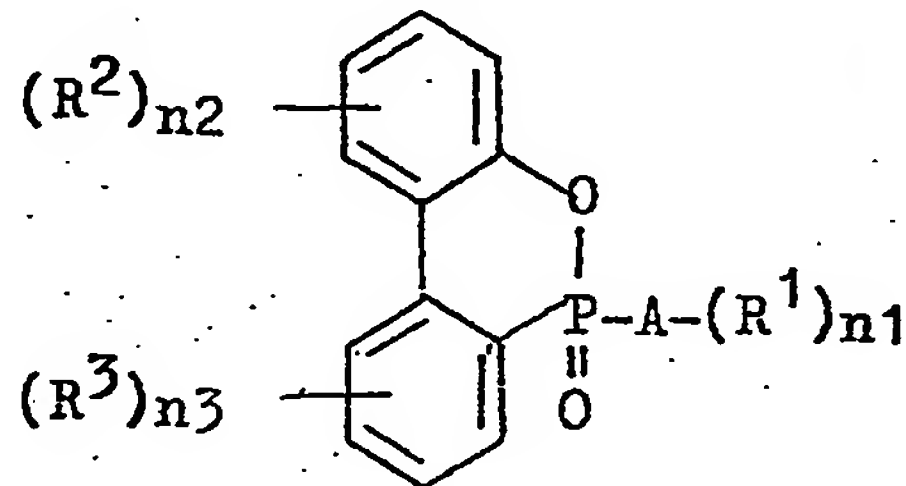


worin R_1' und R_2' jeweils eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten und R_3' und R_4' jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind.

Werden jedoch die durch die allgemeine Formel (II) wiedergegebenen Phosphonsäurederivate bei der Erzeugung von flammhemmenden Polyestern zugesetzt, dann besteht die Möglichkeit einer Vernetzungsreaktion, da die Phosphonsäurederivate trifunktionelle Verbindungen sind, so daß es unvermeidbar ist, daß vernetzte Anteile in dem erhaltenen Produkt eingemischt sind. Werden daher derartige flammfeste Polyester zu Produkten, wie Fasern oder Filmen, aus der Schmelze verformt, dann besteht eine Neigung dahingehend, daß die physikalischen Eigenschaften der geformten Produkte vermindert oder der Verfahrenswirkungsgrad herabgesetzt wird.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, diese Nachteile der bekannten Phosphorverbindungen zu beseitigen und Polyester mit ausgezeichneten Flammfestigkeiten herzustellen, in denen keine Vernetzungen vorliegen. Diese Aufgabe wird durch die neuen Phosphorverbindungen gemäß vorliegender Erfindung gelöst.

Es handelt sich dabei um neue Phosphor-enthaltende Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (I)



worin R^1 eine esterbildende funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Klasse ist, die aus $-COOR^4$, $-OR^5$ und $-OCOR^6$ besteht, wobei R^4 ein Wasserstoffatom, eine Carbonylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, und wobei dieser Substituent eine Hydroxylgruppe oder eine Carboxylgruppe enthalten kann und R^5 ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die eine Hydroxylgruppe oder eine Carboxylgruppe enthalten kann, und R^6 eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, die eine Hydroxylgruppe oder eine Carboxylgruppe enthalten kann, während R^2 und R^3 gleiche oder verschiedene Gruppen sind und aus Halogenatomen, Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bzw. R^1 ausgewählt werden, A eine zweiwertige oder dreiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, n_1 eine ganze Zahl von 1 oder 2 bedeutet und n_2 und n_3 jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 4 sind.

Konkrete Beispiele für die Herstellung der erfindungsgemäßen Phosphor-enthaltenden Verbindungen werden nachfolgend beschrieben. Diese Verbindungen können beispielsweise nach folgenden Verfahren hergestellt werden: sie lassen sich durch Umsetzung von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (nachfolgend als DOP bezeichnet) oder dessen Benzolkern-substituierter Verbindung mit einer ungesättigten Verbindung mit einer esterbildenden funktionellen Gruppe oder durch Veresterung mit einem Diol oder einer Carbonsäure gleich-

zeitig oder nach der vorstehend beschriebenen Reaktion herstellen. Was die vorstehend erwähnte ungesättigte Verbindung betrifft, so wird sie vorzugsweise aus Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Glutaconsäure etc., oder ihren Anhydriden und Estern ausgewählt, wobei jedoch Oxycarbonsäuren, wie Brantenolinsäure oder ungesättigte Glykole, wie 2-Buten-1,4-diol und 3-Buten-1,2-diol, verwendet werden können. Als besonders bevorzugte ungesättigte Verbindungen kommen erfindungsgemäß Itaconsäure oder niedere Alkylester oder das Anhydrid von Itaconsäure in Frage.

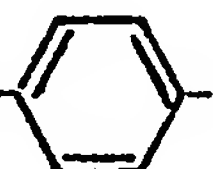
Das vorstehend erwähnte DOP oder dessen Benzolkern-substituierte Verbindungen können aus 2-Hydroxybiphenyl oder dessen Kern-substituierten Verbindungen und Phosphortrichlorid synthetisiert werden (vgl. die JA-AS 45397/1974). Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Phosphor-enthaltenden Verbindungen ist es besonders vorzuziehen, eine Verbindung ohne Substituentengruppe an dem Benzolkern zu verwenden, und zwar die Verbindung der Formel (I), worin n_2 und n_3 jeweils 0 sind (d. h. DOP). Bei der Umsetzung von DOP oder dessen Benzolkern-substituierter Verbindung mit der vorstehend erwähnten ungesättigten Verbindung ist es vorzuziehen, die Reaktion unter Einhaltung eines Molverhältnisses der ersten Verbindung zu der letzteren von annähernd 1:1 auszuführen, es ist jedoch auch möglich, jede dieser Verbindungen in einem gewissen Überschuß einzusetzen.

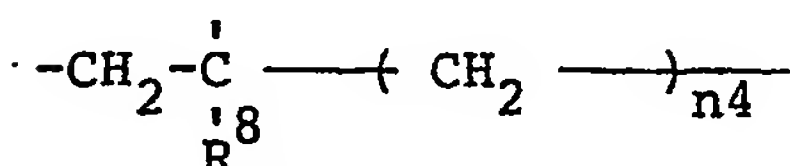
Als Beispiel für die Verfahren zur Herstellung der Phosphor-enthaltenden Verbindungen gemäß vorliegender Erfindung wird eine konkrete Erläuterung für den Fall gegeben, daß DOP und Dimethylitaconat als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden. Nachdem die Ausgangsverbindungen bei Zimmertemperatur vermischt worden sind, wird die Mischung unter Rühren auf eine Temperatur von mehr als 100°C, vorzugsweise auf eine Temperatur von 120 bis 200°C, unter einer Inertgasatmosphäre erhitzt, wobei auf diese Weise die gesuchte Substanz erzeugt werden kann. Sehr häufig treten Fälle auf, wo die Verwendung eines Metallalkylats, wie Natriummethylat, Natriumäthylat, Kaliumäthylat etc., als Katalysator vorteilhaft im Hinblick auf die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Um irgendwelche Nebenreaktionen zu unterdrücken, kann ein niederer Alkohol, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, n-Butanol etc. in dem Reaktionssystem vorliegen.

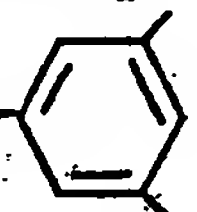
Konkrete Beispiele für die neuen Phosphor-enthaltenden Verbindungen gemäß vorliegender Erfindung sind solche, bei denen R^1 in der allgemeinen Formel (I) eine Carboxylgruppe, einen Alkylester einer Carboxylgruppe mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylester, einen Arylester, eine Hydroxylgruppe, eine Hydroxyalkoxycarbonylgruppe mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der Formel $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$ ist, während n_1 vorzugsweise 2 bedeutet.

Bedeutet n_1 2, dann kann R^1 gleiche oder verschiedene Gruppen darstellen. Bezüglich R^2 und R^3 seien ein Halogenatom, wie ein Chloratom, ein Bromatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe sowie die vorstehend erwähnten einwertigen Gruppen von R^1 als bevorzugte Beispiele erwähnt. Als bevorzugte Beispiele für A seien niedrigere Alkylengruppen, wie Methylen, Äthylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen etc., Arylen, wie 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen etc., zweiwertige Gruppen mit einem Arylen, wie 1,3-Xylylen, 1,4-Xylylen,

$-\text{CH}_2-$  etc, eine dreiwertige Gruppe der Formel

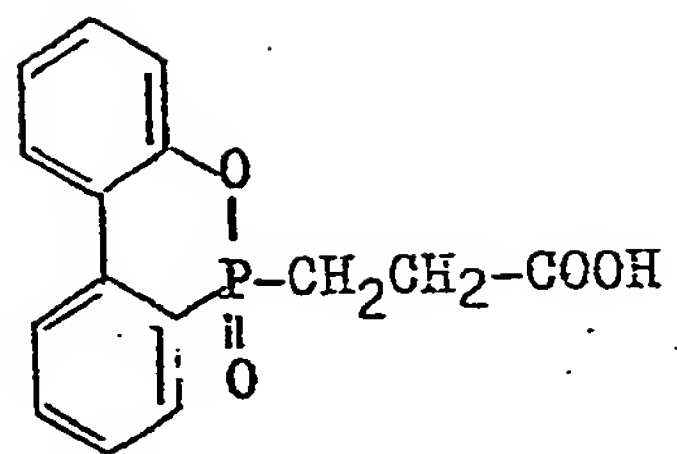


worin R^8 für ein Wasserstoffatom oder eine niedrigere Alkylgruppe, wie Methyl, Äthyl, etc. steht, und n_4 0 oder 1 bedeutet, sowie

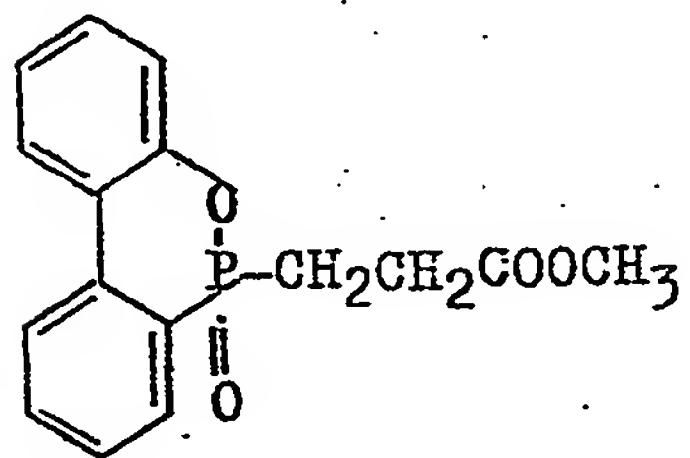
$-\text{CH}_2-$  erwähnt.

Die vorstehend erwähnten Kohlenwasserstoffgruppen können mit einem Halogenatom, wie einem Chloratom, Bromatom etc., substituiert sein. Was A betrifft, so wird eine dreiwertige Gruppe bevorzugt.

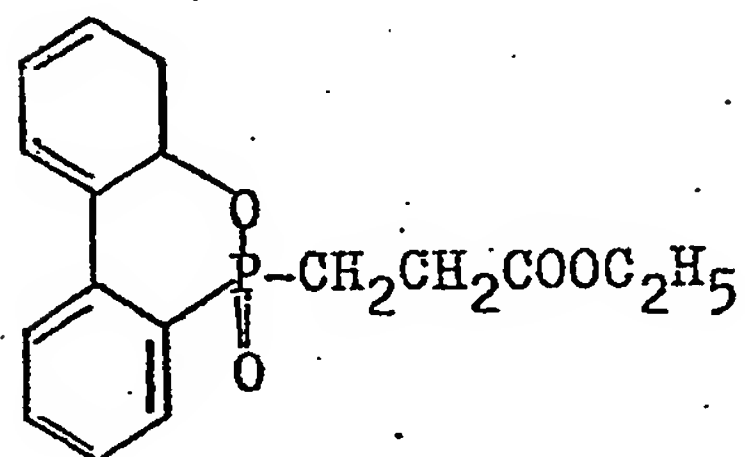
Konkrete Beispiele für die Phosphorverbindungen der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel (I) sind folgende:



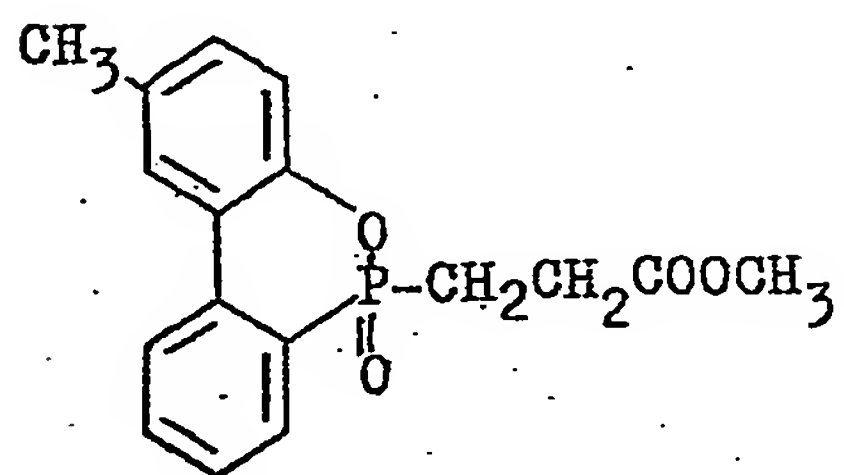
(a)



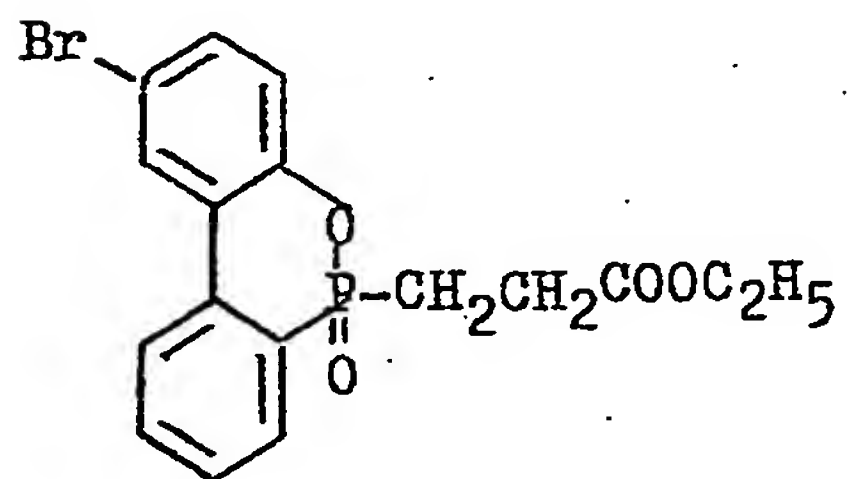
(b)



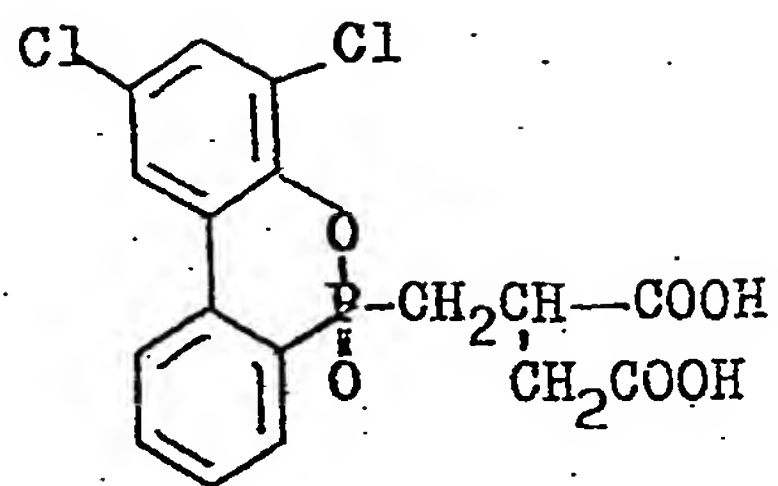
(c)



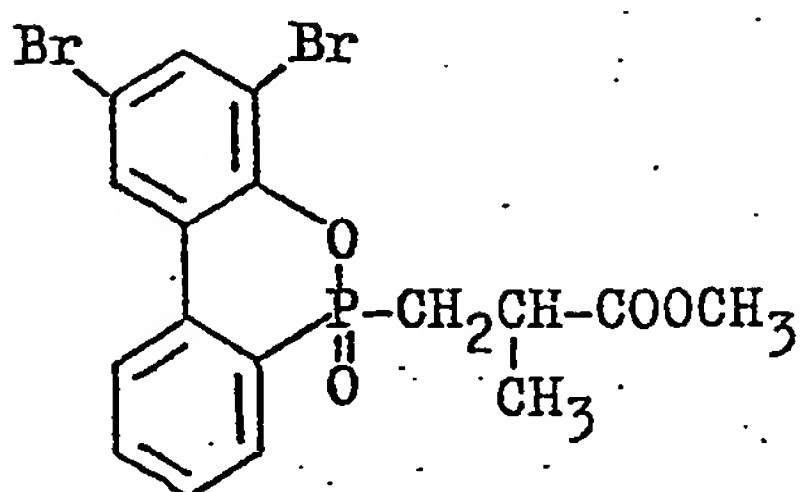
(d)



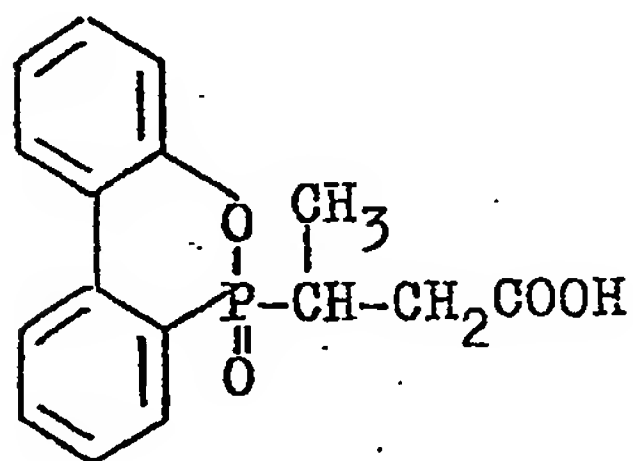
(e)



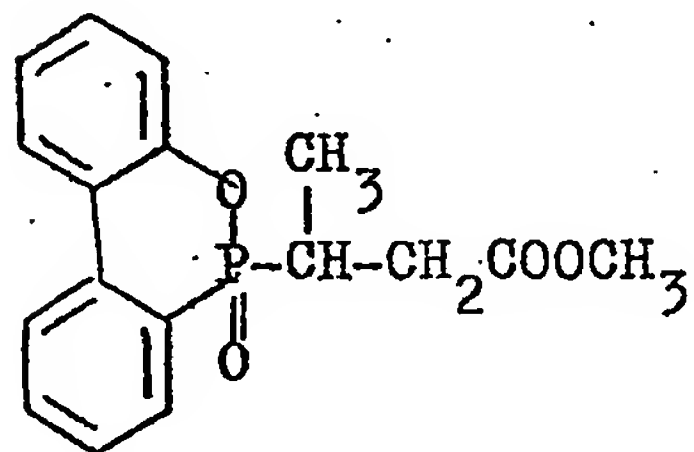
(f)



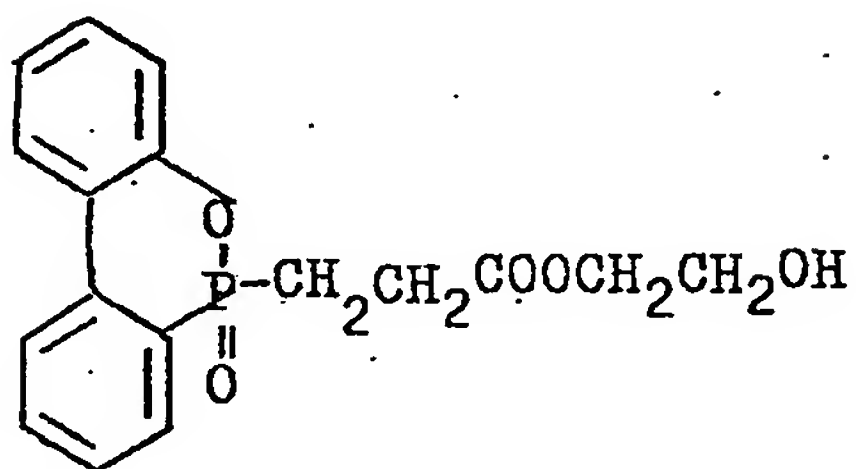
(g)



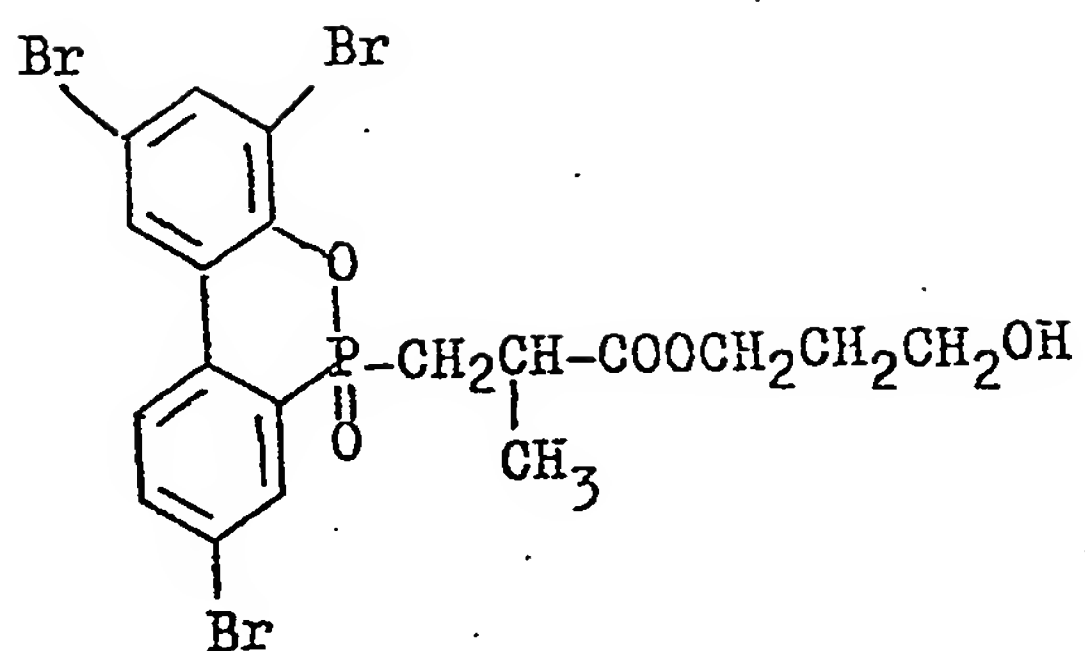
(h)



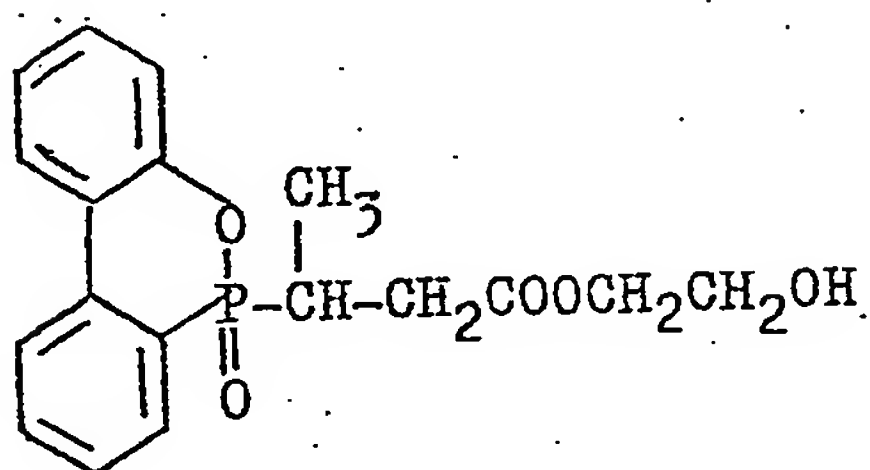
(i)



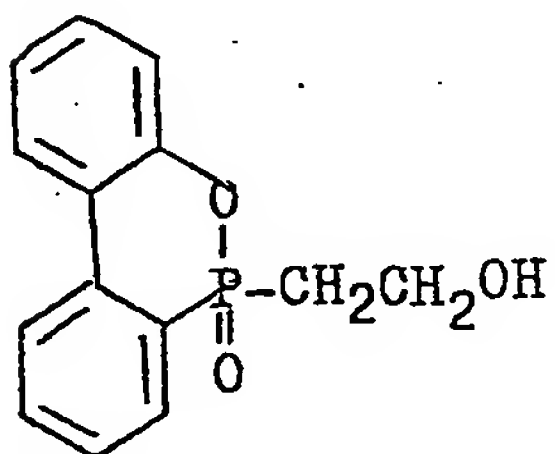
(j)



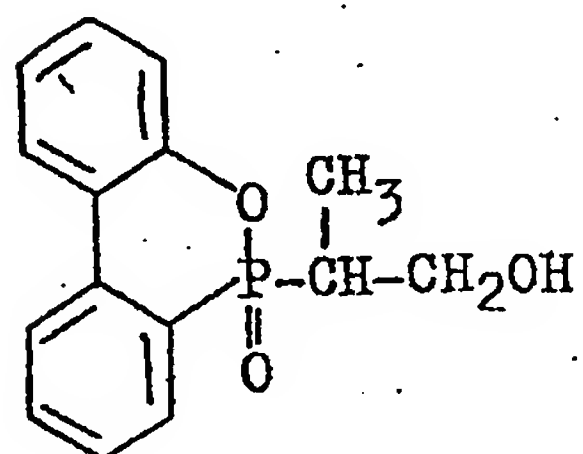
(k)



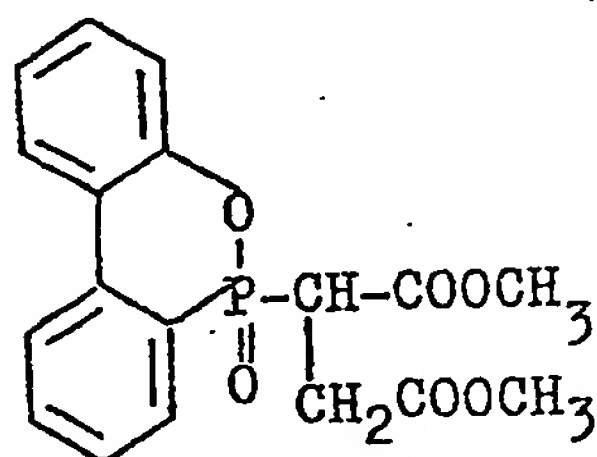
(l)



(m)

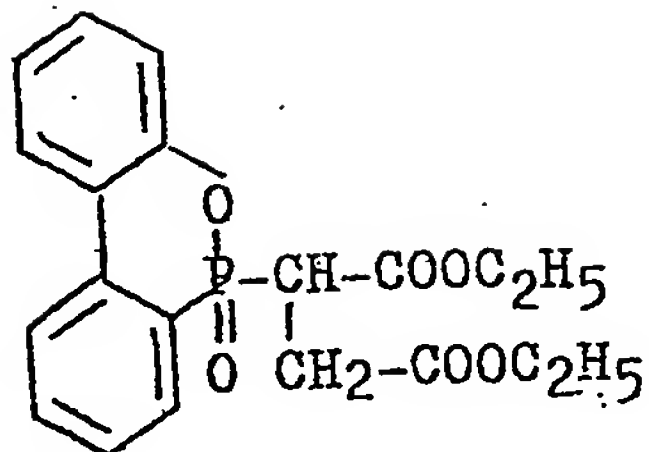


(n)

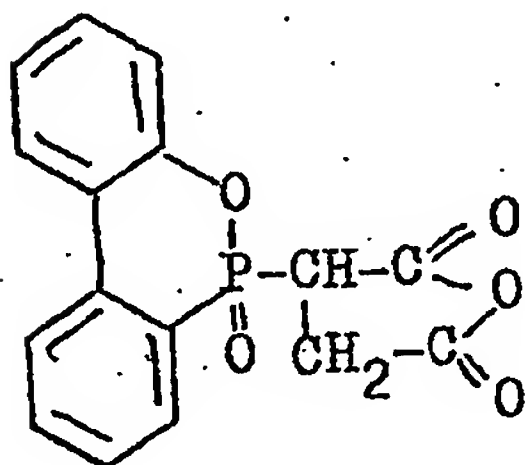


(o)

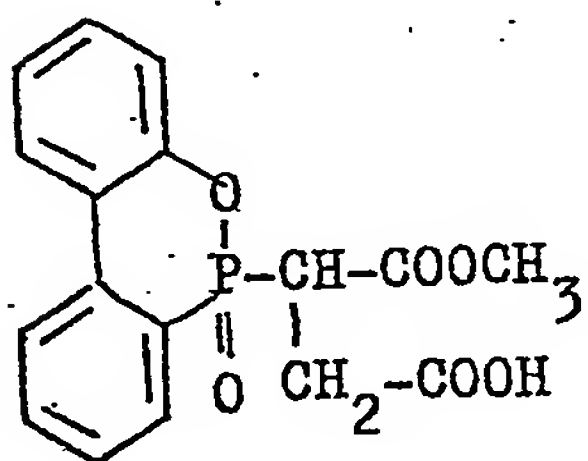
-13-



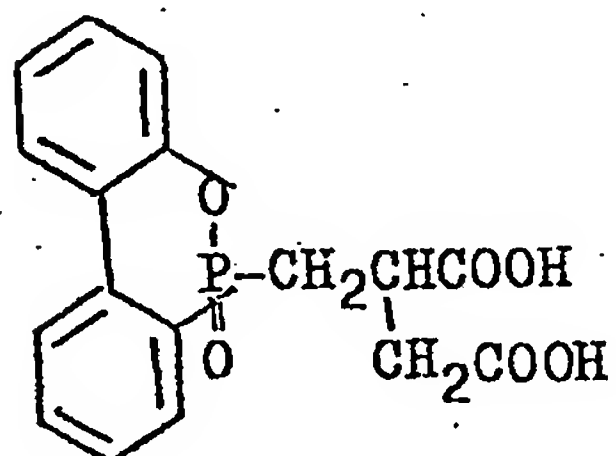
(p)



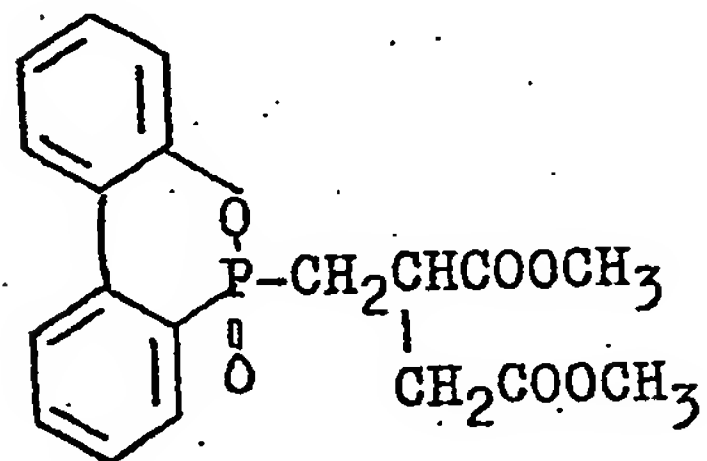
(q)



(r)

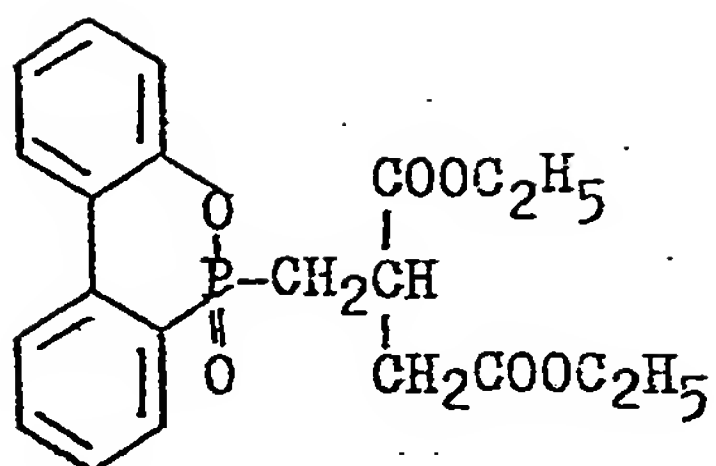


(s)

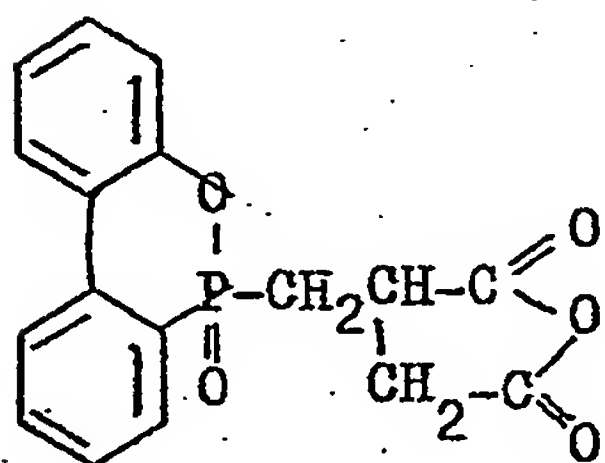


(t)

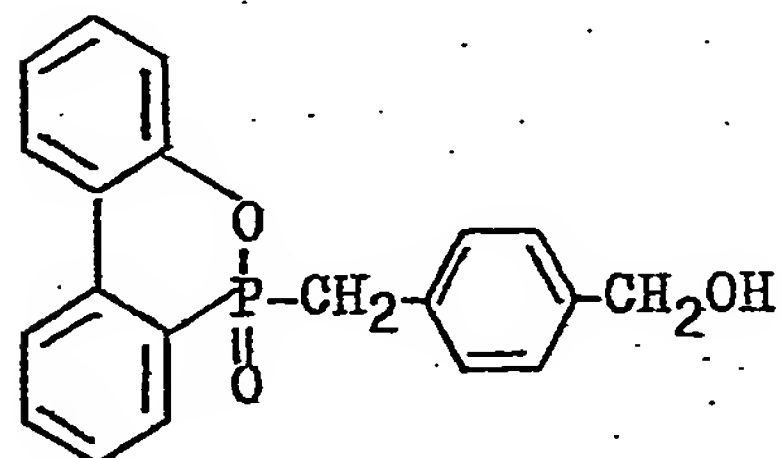
14.



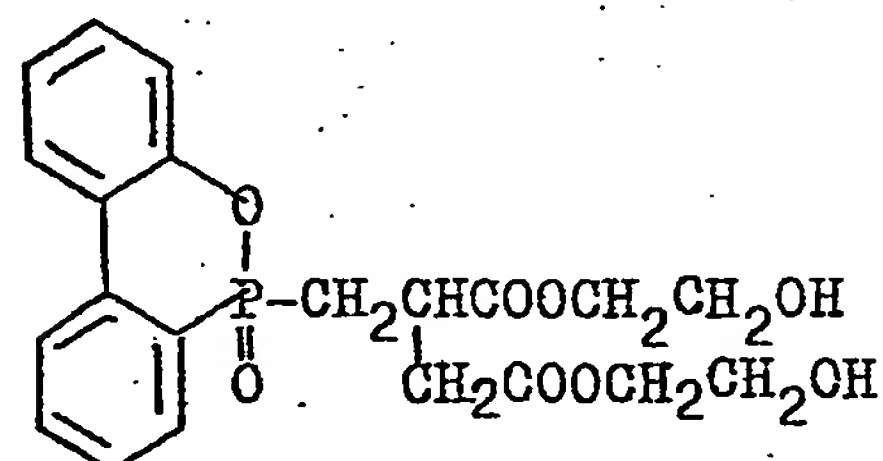
(u)



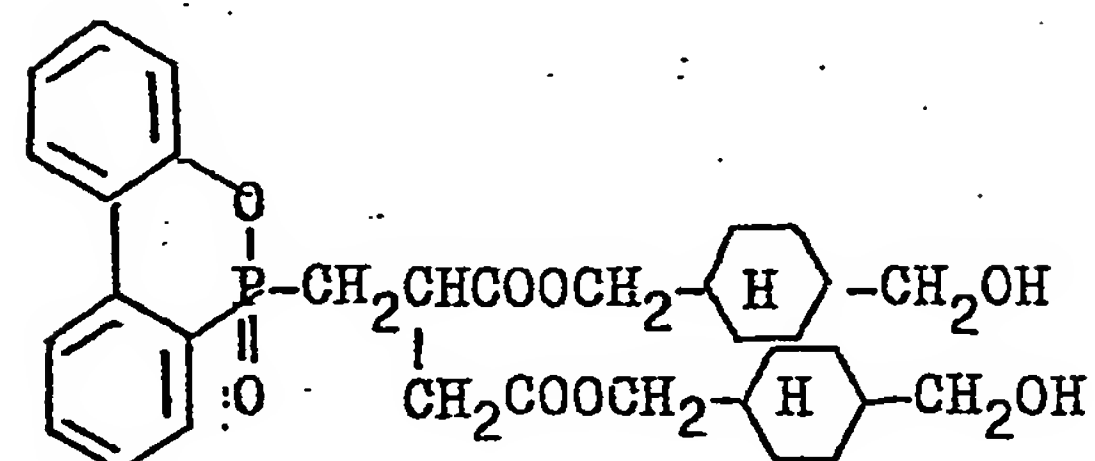
(v)



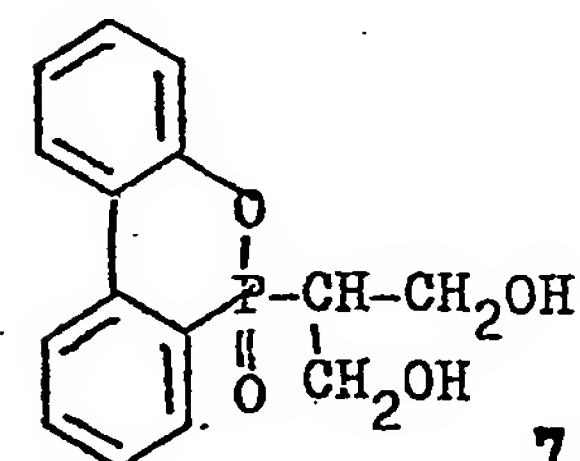
(w)



(x)



(y)



(z)

Durch Polykondensation einer Phosphor-enthaltenden Verbindung gemäß vorliegender Erfindung mit einem zweiwertigen Alkohol, einem zweiwertigen Phenol oder einem zweiwertigen Amin oder durch Copolykondensation einer Phosphor-enthaltenden Verbindung gemäß vorliegender Erfindung mit einem zweiwertigen Alkohol, einem zweiwertigen Phenol, einem zweiwertigen Amin und/oder einer anderen Dicarbonsäure oder einem Derivat davon ist es leicht möglich, eine Phosphor-enthaltende Verbindung mit hohem Molekulargewicht, wie ein Polyester, ein Polyamid, ein Polyurethan, ein Polyäther etc., herzustellen.

Ferner ist es möglich, die Phosphor-enthaltenden Verbindungen als flammhemmende Mittel für verschiedene Verbindungen mit hohen Molekulargewichten einzusetzen. Die vorstehend erwähnten, Phosphor-enthaltenden flammhemmenden Mittel werden durch Umsetzung wenigstens einer Art einer ungesättigten Verbindung, die wenigstens eine esterbildende funktionelle Gruppe enthält, DOP oder einer Benzolkern-substituierten Verbindung davon mit wenigstens einer Art einer esterbildenden Verbindung, ausgewählt aus Dicarbonsäure sowie ihren esterbildenden Derivaten, Diolen sowie ihren esterbildenden Derivaten sowie Oxycarbonsäuren und ihren esterbildenden Derivaten, erhalten. Bei der Herstellung der vorstehend erwähnten Phosphor-enthaltenden flammhemmenden Mittel ist es erfindungsgemäß besonders vorzuziehen, das Verfahren anzuwenden, bei dessen Durchführung eine Phosphor-enthaltende Verbindung zuerst durch Umsetzung der vorstehend erwähnten ungesättigten Verbindung mit DOP oder einem Benzolkern-substituierten Derivat davon hergestellt wird, worauf die Phosphor-enthaltende Verbindung mit wenigstens einer Art der vorstehend erwähnten esterbildenden Verbindungen zur Umsetzung gebracht wird, um das gesuchte flammhemmende Mittel zu erhalten. Insbesondere dann, wenn das flammhemmende Mittel auf Polyester angewendet wird, ist es nach der Auflösung der ungesättigten Verbindung, die esterbildende Gruppen enthält, und DOP in einem Diol zweckmäßig, die erhaltene Lösung direkt dem Polyesterpolymerisationsverfahren zuzuführen.

Die vorstehend erwähnte esterbildende Verbindung wird in zweckmäßiger Weise aus der Dicarbonsäurekomponente, der Diolkomponente und der Oxycarbonsäurekomponente, die zur Herstellung des Polyesters eingesetzt werden, ausgewählt. Als Dicarbonsäuren oder ihre esterbildenden Derivate, die zur Herstellung der flammhemmenden Mittel eingesetzt werden, kann man alle esterbildenden Derivate verwenden, wie beispielsweise aromatische Dicarbonsäuren, aliphatische Dicarbonsäuren, alicyclische Dicarbonsäuren sowie ihre Alkylester.

Bei der Herstellung der flammhemmenden Mittel gemäß vorliegender Erfindung durch die Umsetzung einer esterbildenden Verbindung, wie vorstehend erwähnt, ist es zweckmäßig, die eingesetzte Menge eines jeden Ausgangsmaterials derartig zu wählen, daß der Phosphorgehalt in dem erhaltenen flammhemmenden Mittel oberhalb 2000 ppm liegt und vorzugsweise zwischen 5000 und 90000 ppm schwankt. Der Grund liegt darin, daß dann, falls der Phosphorgehalt niedriger als 2000 ppm ist, das Flammhemmungsvermögen des erhaltenen flammhemmenden Mittels in unerwünschter Weise vermindert ist. Ist umgekehrt der Phosphorgehalt in dem flammhemmenden Mittel zu hoch, dann ist es unmöglich, ein zufriedenstellendes Produkt zu erhalten, und zwar auch nach dem Verfahren, das nachfolgend beschrieben wird.

Die Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen flammhemmenden Mittel sind nicht besonders beschränkt, mit der Ausnahme, daß die Phosphor-enthaltende Verbindung und die esterbildende Verbindung in einer solchen Weise eingesetzt werden, daß der Phosphorgehalt in dem erhaltenen flammhemmenden Mittel innerhalb des vorstehend beschriebenen Bereiches liegt. Die flammhemmenden Mittel können jedoch auch beispielsweise in der nachfolgend beschriebenen Weise hergestellt werden.

Erfindungsgemäß ist es zweckmäßig, eine solche Phosphor-enthaltende Verbindung auszuwählen, in welcher R^1 eine Carboxylgruppe oder eine Carboxylatgruppe ist oder in Form des Säureanhydrids vorliegt. Wird eine Phosphorverbindung verwendet, in welcher

R^1 eine Carboxylatgruppe ist, dann ist es erforderlich, das gesuchte flammhemmende Mittel unter Einsatz eines Diols als esterbildende Komponente herzustellen, und zwar nach der sog. Umesterungsreaktion. Was die Bedingungen für diese Umesterungsreaktion betrifft, so ist es möglich, Bedingungen einzuhalten, die praktisch den Bedingungen entsprechen, unter denen aromatische Polyester erzeugt werden. Das gesuchte flammhemmende Mittel kann durch Erhitzen der Reaktionsmischung unter Rückfluß innerhalb eines Temperaturbereiches von ungefähr 50 bis 280°C unter Atmosphärendruck in Gegenwart einer Verbindung von Metallen, ausgewählt aus Zink, Mangan, Titan, Kobalt, Magnesium etc., als Katalysator für die Umesterungsreaktion hergestellt werden.

Liegt die Phosphor-enthaltende Verbindung in Form der freien Säure oder des Anhydrids vor, dann ist es möglich, die erfindungsgemäßen flammhemmenden Mittel unter Einsatz eines Diols als esterbildende Komponente nach der sogenannten direkten Veresterung herzustellen, wie sie zur Herstellung von aromatischen Polyestern angewendet wird. Die gesuchte Substanz kann durch Erhitzen der Reaktionsmischung auf eine Temperatur innerhalb eines Bereiches von ungefähr 100 bis ungefähr 280°C unter Atmosphärendruck oder unter einem erhöhten Druck von bis zu 5 kg/cm² in Gegenwart der gleichen Metallverbindung wie im Falle der vorstehend erwähnten Umesterungsreaktion oder in Gegenwart einer Zinnverbindung als Veresterungskatalysator hergestellt werden. Entweder nach dieser Methode oder nach der vorstehend erwähnten Umesterungsreaktion kann das erhaltene flammhemmende Mittel, wenn das Reaktionssystem auf eine etwas höhere Temperatur und unter einem verminderten Druck während der letzten Reaktionsstufe gebracht wird, einen höheren Erweichungspunkt aufweisen, so daß die Verträglichkeit dieses flammhemmenden Mittels mit Verbindungen mit hohen Molekulargewichten verbessert wird, so daß diese Methode sehr geeignet ist. Sogar flammhemmende Mittel mit einem Erweichungspunkt von 30°C können eine ausreichende Gebrauchsfähigkeit besitzen, diejenigen Mittel mit einem Erweichungspunkt von mehr als 70°C sind jedoch einfacher in der Handhabung.

Die erfindungsgemäßen flammhemmenden Mittel können nach anderen Methoden hergestellt werden, die flammhemmenden Mittel lassen sich jedoch leichter nach den vorstehend erwähnten Methoden erzeugen, wobei die physikalischen Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen flammhemmenden Mittel sehr zufriedenstellend sind.

Die auf diese Weise erzeugten erfindungsgemäßen flammhemmenden Mittel verleihen nicht nur Polymeren mit hohen Molekulargewichten, wie Polyamiden, Polyolefinen, Polystyrolen, Polyacrylnitrilen und Polyestern, eine ausgezeichnete Flammfestigkeit, vielmehr üben sie bei einem Vermischen, insbesondere mit Polyestern, unter Gewinnung von geformten Produkten, keine Wirkung im Hinblick auf eine Herabsetzung des Polymerisationsgrades des Polyesters aus, so daß es äußerst selten ist, daß die Verbindungen nachteilige Wirkungen auf die physikalischen Eigenschaften und die Farbe der erhaltenen geformten Polyesterprodukte haben.

Die erfindungsgemäßen flammhemmenden Mittel besitzen eine sehr gute Verträglichkeit mit Polyestern, wahrscheinlich deshalb, da sie eine analoge chemische Struktur zu dem Grundskelett von Polyestern aufweisen. Daher können sie zur Herstellung von verschiedenen ausgezeichneten flammhemmenden geformten Produkten durch Vermischen mit Polyestern nach einem einfachen Verfahren verwendet werden.

Wie bereits erwähnt worden ist, eignen sich die Phosphor-enthaltenden Verbindungen sowie Phosphor-enthaltenden flammhemmenden Mittel gemäß vorliegender Erfindung in hervorragender Weise zur Erzeugung von flammhemmenden Polyestern mit ausgezeichneten Eigenschaften durch Vermischen mit Polyestern. Sogar bei den sehr hohen Temperaturen, die bei den Produktionssystemen von Polyestern vorliegen, verursachen die erfindungsgemäßen Phosphor-enthaltenden Verbindungen keinen merklichen Wärmeabbau oder keine Gelierung, so daß die erhaltenen flammhemmenden Polyester eine ausgezeichnete Farbtönung besitzen.

Ferner sind die mechanischen Eigenschaften so gut, daß kein wahrnehmbarer Unterschied zu den Eigenschaften von solchen Produkten festzustellen ist, die ohne Verwendung der erfindungsgemäßen Phosphor-enthaltenden Verbindungen hergestellt worden sind. Werden flammhemmende Polyester unter Verwendung der erfindungsgemäßen Phosphor-enthaltenden Verbindungen hergestellt, dann ist es zweckmäßig, den Gehalt der Phosphoratome in dem erhaltenen Polyester auf 500 bis 50000 ppm einzustellen. Insbesondere im Falle von Polyestern zur Erzeugung von Fasern ist es vorzuziehen, die Phosphor-enthaltenden Verbindungen in einer solchen Weise einzusetzen, daß der Phosphoratomgehalt 1000 bis 10000 ppm beträgt.

Liegt die eingesetzte Menge der vorstehend erwähnten Phosphorverbindungen unterhalb des vorstehend beschriebenen Bereiches, dann wird es schwierig, Polyester mit den gewünschten flammhemmenden Eigenschaften zu erhalten. Ist umgekehrt die eingesetzte Menge größer als der angegebene Bereich, dann werden nicht nur die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Polyesters verschlechtert, vielmehr wird auch der Herstellungswirkungsgrad bei der Erzeugung des Polyesters vermindert. Daher sind derartige eingesetzte Mengen nicht zweckmäßig.

Bei der Herstellung von flammhemmenden Polyestern gemäß vorliegender Erfindung ist man bezüglich der Methode der Zugabe der vorstehend erwähnten Phosphor-enthaltenden Verbindungen zu dem Polyesterproduktionssystem nicht besonders eingeschränkt. Werden beispielsweise Polyester nach dem sogenannten Umesterungsverfahren unter Einsatz eines Dicarbonsäurediesters und eines Diols hergestellt, dann können die vorstehend erwähnten Phosphor-enthaltenden Verbindungen oder Phosphor-enthaltenden flammhemmenden Mittel bei der Umesterungsreaktion zugesetzt werden. Sie können auch vor der Polykondensationsreaktion nach der Umesterungsreaktion oder während einer relativ hohen Stufe der Polykondensationsreaktion zugemischt werden. Auch bei der Herstellung von Polyestern nach dem sog. Veresterungsverfahren von Dicarbonsäure und Diol kann man sie zu jeder Stufe der Veresterung zuge-

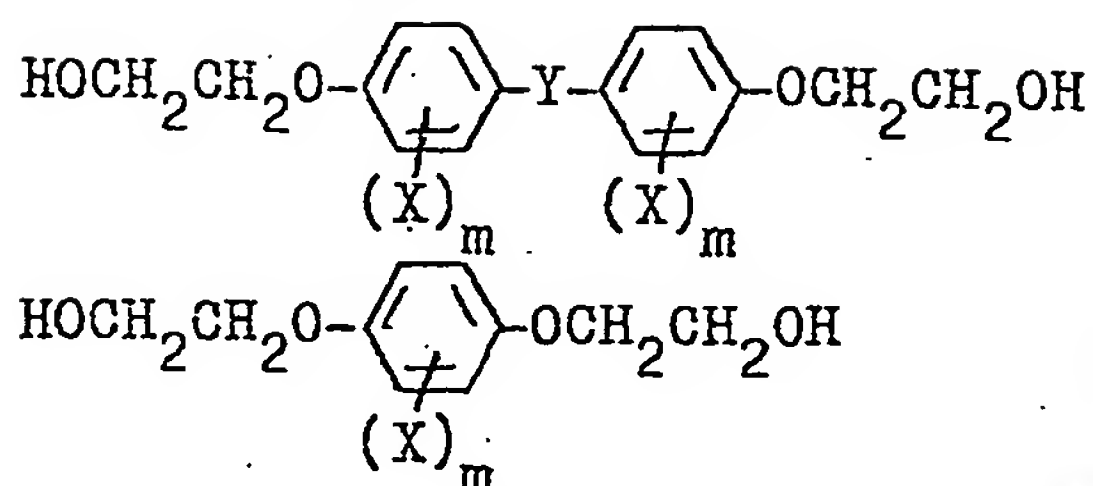
ben. Erfindungsgemäß ist es zweckmäßig, die vorstehend erwähnten Phosphor-enthaltenden Verbindungen dem Reaktionssystem als Lösung oder Dispersion in einem einwertigen Alkohol, wie Methanol, Äthanol, etc., oder in einem zweiwertigen Alkohol, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butandiol etc., zuzusetzen.

Es ist ferner möglich, Polyestergrundchargenpellets herzustellen, die mehr als ungefähr 2000 ppm des Phosphor-enthaltenden flammhemmenden Mittels enthalten, und dann diese Pellets mit den herkömmlichen Pellets zu vermischen, worauf die Mischung der Verformungsstufe zugeführt wird.

Von den Dicarbonsäuren, die für die Herstellung von flammhemmenden Mitteln oder flammhemmenden Polyestern eingesetzt werden, seien die aromatischen Dicarbonsäuren, beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure sowie 1,2-Bis(4-carboxyphenoxy)-äthan als besonders bevorzugte Substanzen erwähnt. Zusätzlich kommen Tetrabromterephthalsäure, 2,2-Bis-(4-carboxyphenyl)-propan, Bis(4-carboxyphenyl)-sulfon, Bis-(4-carboxyphenyl)-äther, 2,2-Bis-(3,5-Dibrom-4-carboxyphenyl)-propan, 4,4'-Dicarboxyphenylbiphenyl sowie Natrium-3,5-dicarboxybenzolsulfonat in Frage.

Von anderen Dicarbonsäuren seien aliphatische oder alicyclische Dicarbonsäuren erwähnt, wie Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Hexahydroterephthalsäure etc., wobei man auch ihre Mischungen verwenden kann.

Von den Diolverbindungen seien andererseits Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Trimethylenglykol, Butandiol, Neopentylenglykol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-cyclohexandimethanol, Diäthylenglykol sowie Polyäthylenglykol erwähnt. Werden die Dirole, die durch die folgenden allgemeinen Formeln wiedergegeben werden, als Copolymerisationskomponenten verwendet, dann wird die flammhemmende Wirkung der erhaltenen Polyester noch ausgeprägter.



In diesen Formeln bedeutet X ein Halogenatom, Y eine Alkyliden-
gruppe, Cycloalkylidengruppe, Arylalkylidengruppe, -S-, -SO-,
-SO₂- oder -O-, während m für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

Auch das Carbonat der vorstehend erwähnten Glykole oder Äthylen-
oxid, Propylenoxid etc. können verwendet werden.

Von den Oxycarbonsäuren oder ihren esterbildenden Derivatkompo-
nenten seien beispielsweise 4-Oxybenzoesäure, 4-Hydroxyäthoxy-
benzoesäure, Oxypivalinsäure sowie ihre Alkylester erwähnt.

Erfindungsgemäß werden die flammhemmenden Polyester aus den
vorstehend erwähnten Dicarbonsäurekomponenten, Diolkomponenten
und Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (I) oder aus
Oxycarbonsäurekomponenten sowie den Phosphorverbindungen der
allgemeinen Formel (I) hergestellt, wobei die Bedingungen für
die Polyesterherstellung, beispielsweise die Bedingungen der
Umesterung oder Veresterung sowie der Polykondensation denjeni-
gen herkömmlicher bekannter Methoden entsprechen können. Im Fal-
le der Herstellung von erfindungsgemäßen flammhemmenden Polyestern
unter Einsatz von Terephthalsäure als Dicarbonsäurekomponente
und Äthylenglykol als Diolkomponente wird die Umesterungsreak-
tion bei 150 bis 240°C durchgeführt, wobei als Katalysator ein
herkömmliches Alkalimetall, Erdalkalimetall oder eine Verbindung
von Metallen, wie Zink, Mangan, Kobalt, Titan etc., verwendet
wird. Andererseits wird die Veresterungsreaktion unter Einsatz
eines Katalysators durchgeführt, der praktisch aus den gleichen
Metallverbindungen besteht, wie sie für die Umesterungsreaktion
eingesetzt werden, wobei man unter einem Druck arbeitet, der
von Atmosphärendruck und 5 kg/cm², abs., schwankt, während die Tempe-
ratur zwischen 200 und 280°C liegt. Auf diese Weise erhält man

das gesuchte Reaktionsprodukt, das dann unter einem hohen Vakuum von weniger als 1 mmHg bei einer Temperatur zwischen 250 und 320°C in Gegenwart einer Verbindung von Metallen, wie Antimon, Germanium, Titan, etc. zur Gewinnung des gesuchten Polyesters polykondensiert wird. Daher besteht einer der größten Vorteile der Erfindung darin, daß Polyester mit ausgezeichneten flammhemmenden Eigenschaften unter Einhaltung der herkömmlichen Methoden in praktisch jeder Beziehung hergestellt werden können.

Werden die flammhemmenden Polyester gemäß vorliegender Erfindung hergestellt, dann sind die Phosphorverbindungen der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel (I) äußerst stabil gegenüber Wärme, und zwar im Vergleich zu den in herkömmlicher Weise verwendeten Phosphorverbindungen, wahrscheinlich deshalb, da in den Phosphorverbindungen der Formel (I) das Phosphoratom ein Ringelement darstellt. Da deshalb keine wesentlichen Nebenreaktionen, wie eine Gelierungsreaktion, die auf die Wärmezersetzung der Phosphorverbindung bei der Polykondensationsreaktion zurückzuführen ist, besitzen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyester eine ausgezeichnete Farbtönung sowie bessere physikalische Eigenschaften als herkömmliche flammfeste Polyester. Daher ist es möglich, geformte flammhemmende Produkte mit ausgezeichneten Eigenschaften aus den in Frage stehenden Polyestern herzustellen.

Weist die Phosphorverbindung der vorstehend erwähnten allgemeinen Formel (I) nur eine esterbildende funktionelle Gruppe auf, dann kann diese Phosphorverbindung als Endgruppenabstopfmittel dienen, so daß Fälle auftreten können, in denen die Verwendung in Kombination mit einer bekannten polyfunktionellen Verbindung, beispielsweise Pentaerythrit oder einer trifunktionellen Carbonsäure, vorzuziehen ist.

Die Verwendung von herkömmlichen Additiven, beispielsweise sog. Ätherverknüpfungsinhibitoren, wie organischen Aminen und organischen Carbonsäureamiden, Pigmenten, wie Titanoxid sowie Ruß (carboxylic black), Stabilisierungsmitteln, Weichmachern, antistatisch machenden Mitteln etc., bei der Herstellung der flammhemmenden Polyester gemäß vorliegender Erfindung fällt nicht aus dem Rahmen der Erfindung.

Wie vorstehend erwähnt wurde, besitzen die erfindungsgemäß erhaltenen flammhemmenden Polyester verschiedene ausgezeichnete Eigenschaften zusätzlich zu den flammhemmenden Eigenschaften, so daß sie nicht nur für Fasern, sondern auch für Filme, Bretter sowie andere geformte Produkte verwendet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der Phosphor-enthaltenden Verbindungen sowie der Phosphor-enthaltenden flammhemmenden Mittel. Außerdem werden Beispiele für die Herstellung von flammhemmenden Polyestern angegeben. In diesen Beispielen beziehen sich die Teil- und Prozentangaben auf das Gewicht. Die Intrinsikviskosität wird aus den Werten erhalten, die in einem gemischten Lösungsmittel aus Phenol und 1,1,2,2-Tetrachloräthan (Gewichtsverhältnis 3:2) bei 30°C gemessen werden. Der Phosphorgehalt wird colorimetrisch gemessen, nachdem die Probe mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure wärmezersetzt worden ist. Es erfolgt dann eine Farbentwicklung mit Ammoniummolybdat und Hydraziniumsulfat. Der Gehalt an dreiwertigem Phosphor wird durch Jodometrie gemessen, nachdem die Probe in Isopropylalkohol aufgelöst worden ist. Der Brechungsindex wird mittels eines Abbé-Refraktometers bei 30°C ermittelt. Die Viskosität wird mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 30°C gemessen. Die Säurezahl wird durch Titrieren einer Äthylalkohollösung der Probe mit einer wäßrigen 1/10n Natriumhydroxidlösung in Gegenwart einer Phenolphthaleinlösung als Indikator gemessen. Was die Messung der Verseifungszahl betrifft, so wird die Probe mit einer 1/2n Kaliumhydroxid/95 % Äthylalkohollösung bei 75°C während einer Zeitspanne von 60 Minuten verseift, wo-

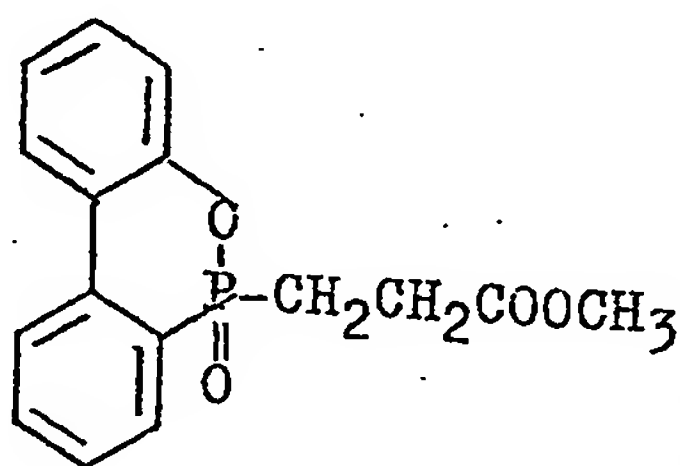
rauf die verseifte Lösung mit 1/2n Chlorwasserstoffsäurelösung in Gegenwart eines Phenolphthaleinlösung als Indikator titriert wird. Das Infrarotabsorptionsspektrum wird unter Verwendung einer Kaliumbromidplatte, auf der die Probe ausgebreitet wird, gemessen. Das NMR-Spektrum wird unter Verwendung einer Lösung der Probe in 10 Gew.-% eines stark hydrierten Chloroforms mittels einer Varian A-60-Vorrichtung (60 MHz, hergestellt von der Varian Company) unter folgenden Bedingungen gemessen: Filterbreite 1 Zyklus/Sekunde, Abtastzeit 250 Sekunden und Abtastbreite 500 Zyklen/Sekunde bei 70°C mit TMS als Innenstandard. Was die Hochgeschwindigkeitsflüssigkeitschromatographie betrifft, so wird ein Waters High Speed Chromatographic Apparatus (Waters Co.) mit Microbondapack C-18 als Packmittel und Methylalkohol als flüssiger Phase (in einer Menge von 1 ml/min) verwendet, wobei ein UV-Absorptionsdetektor für die Aufspürung eingesetzt wird. Die Flammhemmung wird in der folgenden Weise bestimmt: Garne, die durch Verspinnen und Ziehen eines Polyesters in der üblichen Weise erhalten worden sind, werden zu einem Trikottuch gewirkt. Ein Gramm des Trikots wird in eine Länge von 10 cm aufgewickelt und in eine Drahtspule mit einem Durchmesser von 10 mm eingesetzt. Während das Trikot in der Drahtspule unter einem Winkel von 45° gehalten wird, wird es am unteren Ende angezündet. Erlischt das Feuer beim Entfernen der Feuerquelle, dann wird erneut gezündet. Die Anzahl der Zündungen, die zum Abbrennen der ganzen Probe in vollständiger Weise erforderlich ist, wird unter Verwendung von fünf Proben ermittelt. Die Flammhemmung wird als durchschnittliche Zahl der Entzündungen ausgedrückt.

Herstellung 1

In einen Vierhalskolben, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter versehen ist, werden 503 g 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOP), 200 g Methylacrylat und 440 g Methylalkohol gefüllt. Während der Kolben in einem auf eine Temperatur von 35°C gehaltenen Wasserbad steht, wird eine 1n Methylalkohollösung von Natriumme-

thylat tropfenweise aus dem Tropftrichter zugegeben. Es wird dafür Sorge getragen, daß die Temperatur des Reaktionssystems einen Wert von 65°C nicht übersteigt. 35 g der vorstehend beschriebenen Methylalkohollösung werden tropfenweise in 10 Minuten zugesetzt. Die auf diese Weise erhaltene Lösung ist leicht braun. Die jodometrische Analyse bestätigt, daß die DOP-Reaktionsrate 99,3 % beträgt. Die Methylacrylatreaktionsrate beträgt, wie die gaschromatographische Analyse zeigt, 98,9 %.

Die Lösung wird auf 100°C unter einem verminderten Druck von weniger als 1 mm Hg während einer Zeitspanne von 2 Stunden zur Entfernung von flüchtigen Materialien, einschließlich Methanol, erhitzt. Der Rückstand bei Zimmertemperatur ist eine leicht braune viskose Flüssigkeit (A). Der Rückstand bleibt in einer Menge von 59,8 % zurück. Sein Brechungsindex (n_D^{30}) beträgt 1,6071. Durch Destillation eines Teils der Flüssigkeit (A) bei 220°C. Unter einem Druck von 0,2 mm Hg wird die Hauptfraktion erhalten, die einen Brechungsindex von 1,6068 aufweist. Das Infrarotspektrum sowie das NMR-Spektrum zeigen, daß diese Hauptfraktion die folgende Struktur besitzt. Die durch Elementaranalyse dieser Hauptfraktion erhaltenen Werte sind wie folgt: P = 10,20 %, C = 63,62 %, H = 5,01 %. Diese Werte stimmen gut mit den theoretischen Werten von P = 10,25 %, C = 63,57 % und H = 5,00 % überein.



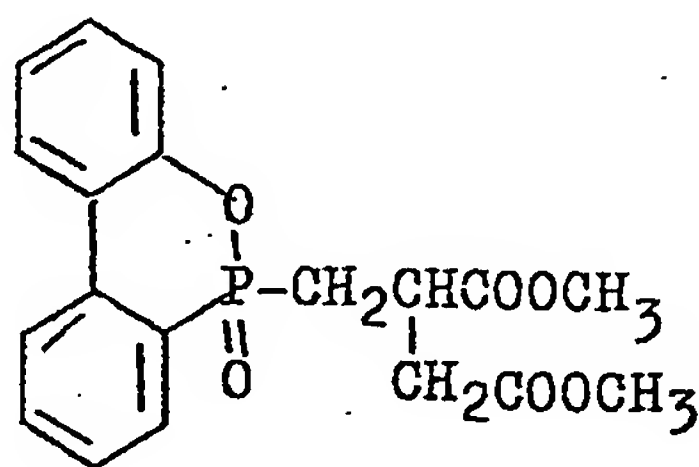
Herstellung 2

508 g DOP, 372 g Dimethylitaconat und 390 g Methylalkohol werden in einen Vierhalskolben, wie er bei der Herstellungsmethode Nr. 1 verwendet worden ist, eingefüllt. Nach der im Zusam-

menhang mit der Herstellungsmethode Nr. 1 beschriebenen Methode werden 33 g einer 1n Methylalkohollösung von Natriummethylat tropfenweise während einer Zeitspanne von 10 Minuten zugesetzt, wobei die Reaktion abläuft. Die dabei erhaltene Lösung ist leicht braun. Aus den Jodometrieanalysewerten geht hervor, daß die Dimethylitaconatreaktionsrate 98,8 % beträgt.

Diese Lösung wird von flüchtigen Materialien durch Erhitzen auf 100°C unter einem verminderten Druck von unterhalb 1 mm Hg während einer Zeitspanne von 2 Stunden befreit. Der Rückstand ist bei Zimmertemperatur ein glasartiger halbfester Stoff (B) und liegt in einer Menge von 66,7 % vor. Die Säurezahl des halbfesten Stoffes (B) beträgt 0 mÄq/kg und der Phosphorgehalt, ermittelt durch Elementaranalyse, 8,24 %. Durch Umkristallisation des halbfesten Stoffes (B) aus Äthylenglykol erhält man einen weißen Feststoff (B) mit einem Schmelzpunkt von 88,1°C.

Das Infrarotspektrum dieses weißen Feststoffes (B) weist maximale Absorptionswerte bei 3060, 3000, 2945, 1740, 1600, 1480, 1440, 1375, 1280, 1260, 1240, 1210, 1200, 1170, 1120, 914, 760, 720, 620, 600 bzw. 530 cm^{-1} auf. Die τ -Werte, ermittelt durch NMR in CDCl_3 bei 60°C, betragen 2,0 bis 3,0, 6,4 bis 6,5 und 7,8 bis 8,0. Die Werte der Elementaranalyse sind wie folgt: P = 8,28 %, C = 61,03 % und H = 5,14 %. Diese Werte fallen mit den theoretischen Werten von P = 8,27 %, C = 60,98 % und H = 5,12 % der folgenden Struktur

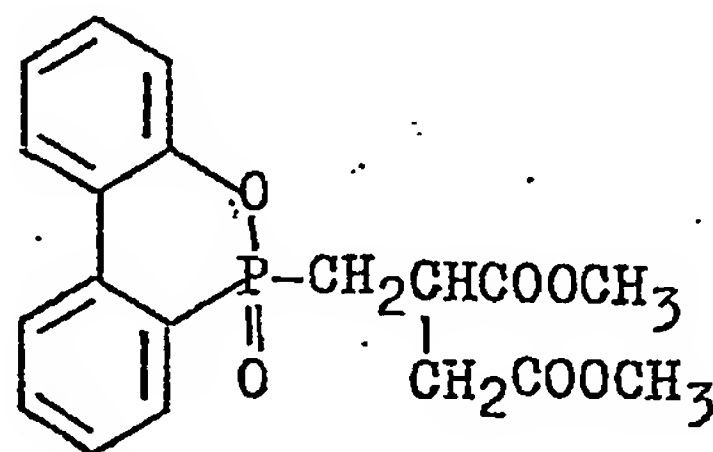


zusammen.

Die Säurezahl des Feststoffs (B) beträgt 0,00 mÄq/kg und die Verseifungszahl 7,99 Äq/kg (theoretischer Wert: 8,01 Äq/kg).

Herstellung 3

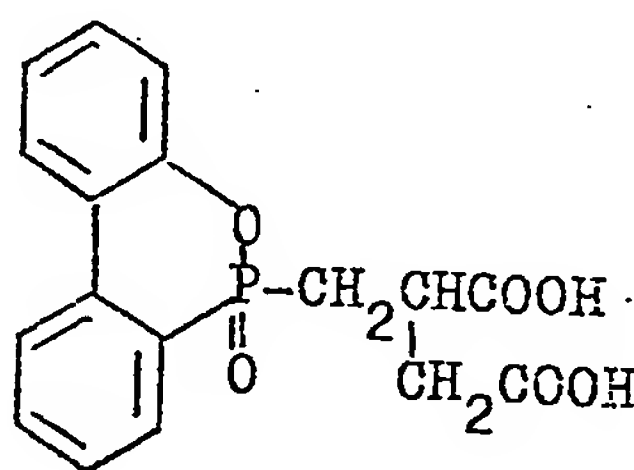
497 g DOP und 400 g Dimethylitaconat werden in einen Vierhalskolben gefüllt, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und einem Stickstoffeinlaßrohr versehen ist. Während sich der Kolben auf einem Ölbad mit einer Temperatur von 150°C befindet, läßt man die Reaktionsmischung unter Rühren während einer Zeitspanne von 4 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre reagieren. Anschließend wird nichtumgesetztes Dimethylitaconat bei 150°C unter einem verminderten Druck unterhalb 1 mm Hg während einer Zeitspanne von 2 Stunden abdestilliert. Die auf diese Weise erhaltene Substanz ist bei Zimmertemperatur ein farbloser transparenter halbfester Stoff (C) mit einem Siedepunkt von 235 bis 237°C/0,08 mm Hg. Die jodometrische Analyse zeigt, daß die Menge an nichtumgesetztem DOP 0,5 % beträgt. Der Phosphorgehalt, ermittelt durch Elementaranalyse, beträgt 8,26 % und die Säurezahl 4 mÄq/kg. Nach der Umkristallisation des halbfesten Stoffes (C) aus Äthylenglykol wird ein weißer Feststoff (C) mit einem Schmelzpunkt von 88,2°C erhalten. Dieser Feststoff (C) ist eine Verbindung der nachfolgend angegebenen Struktur, wie eine Analyse der Infrarotabsorptionsspektrum- und NMR-Spektrum-Werte ergibt. Der Phosphorgehalt, ermittelt durch Elementaranalyse, beträgt 8,29 %. Dieser Wert fällt klar mit dem theoretischen Wert von 8,27 % zusammen.



Herstellung 4

540 g DOP und 316 g Itaconsäure werden in einen Vierhalskolben, wie er bei der Durchführung der Herstellungsmethode 3 verwendet worden ist, gegeben, worauf die Reaktionsmischung nach der ge-

nannten Herstellungsmethode umgesetzt wird. Dann werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Die auf diese Weise erhaltene Substanz ist ein farbloser transparenter Feststoff (D) mit einem Schmelzpunkt von 86°C. Die Jodometrie zeigt, daß die Menge an nichtumgesetztem DOP 0,7 % beträgt. Die Elementaranalyse zeigt, daß der Phosphorgehalt 8,93 % beträgt. Durch Umkristallisation des Feststoffes (D) aus Dioxan erhält man einen weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 189,4°C. Das Infrarotspektrum dieses Feststoffs weist eine maximale Absorption bei 1712 cm^{-1} auf, die auf einen Wert $\nu_{\text{C=O}}$ von Carbonsäuren zurückgeht. Das NMR-Spektrum zeigt eine Absorption bei einem τ -Wert von 7,0 - 7,3 infolge von H von $-\text{P}-\text{CH}_2-$. Die Werte der Elementaranalyse sind wie folgt: P = 8,95 %, C = 58,88 % und H = 4,39 %. Diese Werte fallen klar mit den Werten P = 8,94 %, C = 58,96 % und H = 4,37 % gemäß folgender Struktur zusammen.



Herstellung 5

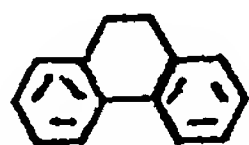
346 g des Feststoffes (D), hergestellt gemäß der Methode 4, und 346 g Äthylenglykol werden in einen Vierhalskolben, der mit einem Rührer, Thermometer, Stickstoffeinlaßrohr und Destillationsvorrichtung versehen ist, eingefüllt. Der Kolben wird auf einem Ölbad mit einer Temperatur von 200°C gehalten. Die Reaktionsmischung wird unter einer Stickstoffatmosphäre während einer Zeitspanne von 4 Stunden umgesetzt. Das gebildete Wasser wird mit Äthylenglykol abdestilliert. Insgesamt werden 65 g einer Lösung, die 36 g Wasser und 29 g Äthylenglykol enthält, abdestilliert. Die auf diese Weise erhaltene Lösung ist eine farblose transparente viskose Flüssigkeit (E) bei Zimmertemperatur und weist die nachfolgend beschriebene Struktur auf. Der Phosphorgehalt, ermittelt durch Elementaranalyse, der Flüssigkeit (E) beträgt 5,11 %. Der Gehalt an dreiwertigem Phosphor, ermittelt durch Jodometrie, beträgt 0,01 %, der Brechungsindex

-29.

1,5362, die Viskosität 24,0 Poise, die Säurezahl 0,09 Äq/kg und die Verseifungszahl 4,77 Äq/kg. Das Äthylenglykolveresterungsverhältnis der Carbonsäure, berechnet aus diesen Werten, beträgt 98 %. Das Infrarotabsorptionsspektrum weist eine maximale Absorption bei 1740 cm^{-1} infolge von $\nu_{\text{C=O}}$ von Carbonsäureestern auf. Das NMR-Spektrum zeigt eine Absorption bei dem τ -Wert von 7,0 - 7,3 infolge von H von $-\text{P}-\text{CH}_2-$.

30 Teile der auf diese Weise erhaltenen Flüssigkeit (E) werden in 2 l kaltem Wasser aufgelöst. Die Lösung wird zur Entfernung von nichtaufgelöster Viskose auf Flüssigkeit filtriert. Die auf diese Weise erhaltene wäßrige Lösung wird in einen Trenntrichter überführt und mit 50 ml Chloroform dreimal extrahiert. Die Chloroformlösung wird mit 50 ml Wasser dreimal gewaschen. Die auf diese Weise erhaltene Chloroformlösung wird in einen Rundkolben gegeben, worauf die flüchtigen Bestandteile mit einem Verdampfer bei 60°C unter einem verminderten Druck von 0,1 mm Hg abdestilliert werden. Der dabei erhaltene Inhalt ist bei Zimmertemperatur eine farblose, transparente und stark viskose Flüssigkeit. Die Flüssigkeit wird als (e) bezeichnet.

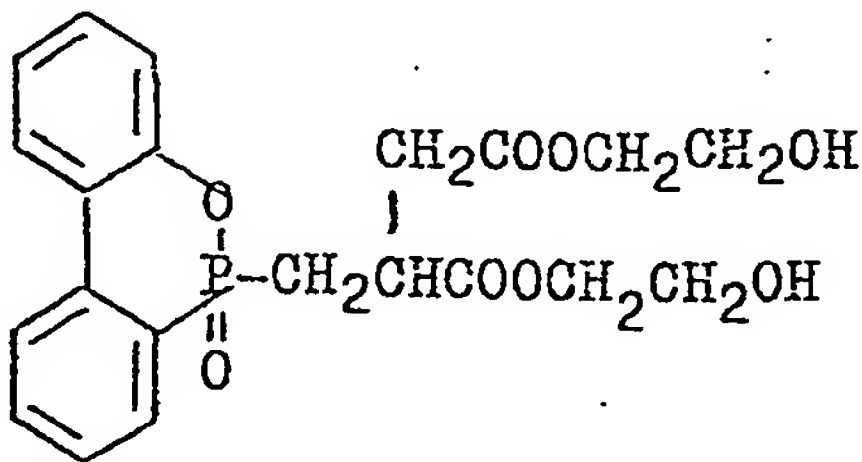
Der Phosphorgehalt dieser Flüssigkeit (e) beträgt 7,12 %, der Gehalt an dreiwertigem Phosphor 0,00 %. Die Werte der Elementaranalyse sind wie folgt: C = 58,02, und H = 5,33 %. Die Säurezahl beträgt 0,00 Äq/kg, die Verseifungszahl 6,88 Äq/kg und der Veresterungswert 100 %. Das Infrarotspektrum weist eine maximale Absorption bei 1740 cm^{-1} infolge von $\nu_{\text{C=O}}$ von Carbonsäureestern auf. Das NMR-Spektrum weist eine Absorption bei den τ -Werten von 1,8 - 2,8, 5,6 - 6,0, 6,0 - 6,2, 6,2 - 6,5, 6,5 - 7,0, 7,0 - 7,3 und 7,3 - 7,8 infolge von H von



Kern, $-\text{COOCH}_2-$, OH, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}-$, $\text{P}-\text{CH}_2-$ bzw. $-\text{CH}_2-$ auf. Das Absorptionsverhältnis beträgt 8:4:2:4:1:2:2. Bei der Durchführung einer Hochgeschwindigkeitsflüssigkeitschromatographie wird nur ein einziger Peak nach 180 Sekunden beobachtet. Aus diesen Analysewerten geht hervor, daß die Flüssigkeit (e) aus 10-[2,3-Di(2-hydroxyäthoxy)-carbonylpropyl]-

-30-

9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid der folgenden Struktur



besteht.

Herstellung 6

216 g DOP, 130 g Itaconsäure und 346 g Äthylenglykol werden in einen Vierhalskolben, wie er bei der Durchführung der Methode 5 verwendet worden ist, eingefüllt. Während der Kolben auf einem auf einer Temperatur von 160°C gehaltenen Ölbad steht, läßt man die Reaktionsmischung während einer Zeitspanne von 2 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre reagieren. Das gebildete Wasser wird zusammen mit Äthylenglykol abdestilliert. Insgesamt werden 33 g einer Lösung, die 30 g Wasser und 3 g Äthylenglykol enthält, abdestilliert. Die erhaltene Lösung ist bei Zimmertemperatur eine farblose, transparente und viskose Flüssigkeit (F).

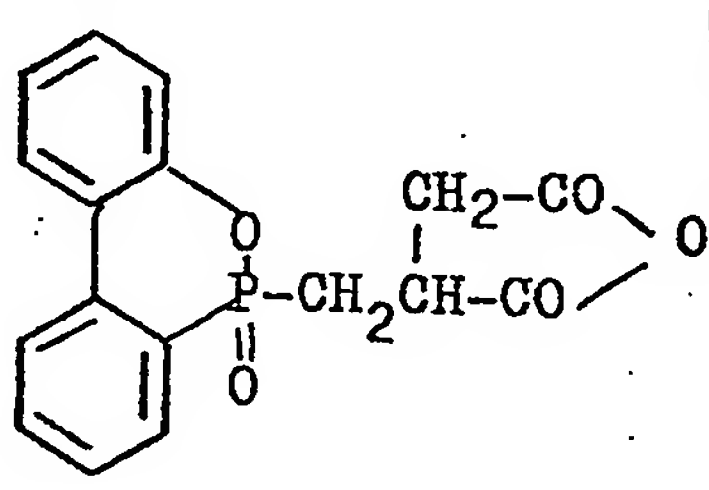
Der Phosphorgehalt dieser Flüssigkeit (F) beträgt 4,50 %, der Gehalt an dreiwertigem Phosphor 0,04 %, der Brechungsindex 1,5227, die Viskosität 9,7 Poise, die Säurezahl 0,17 Äq/kg und die Verseifungszahl 4,42 Äq/kg. Der Äthylenglykolveresterungswert der Carbonsäure, berechnet aus diesen Werten, beträgt 95 %. Das Infrarotabsorptionsspektrum weist eine maximale Absorption bei 1740 cm⁻¹ auf. Das NMR-Spektrum zeigt eine Absorption bei dem τ -Wert von 7,0 bis 7,3.

30 Teile der auf diese Weise erhaltenen Flüssigkeit (F) werden mit Chloroform extrahiert, mit Wasser gewaschen und gemäß der Methode 5 getrocknet, wobei man eine Flüssigkeit erhält, die farblos, transparent und stark viskos bei Zimmertemperatur ist.

Diese Flüssigkeit wird mit (f) bezeichnet. Der Phosphorgehalt dieser Flüssigkeit (f) beträgt 7,15 %, der Gehalt an dreiwertigem Phosphor 0,00 %, während die Elementaranalysewerte wie folgt sind: C = 58,09 % und H = 5,27 %. Die Säurezahl wird zu 0,00 Äq/kg, die Verseifungszahl zu 692 Äq/kg und der Veresterungswert zu 100 % ermittelt. Das Infrarotspektrum weist eine maximale Absorption bei 1740 cm^{-1} auf. Das NMR-Spektrum weist eine Absorption bei den τ -Werten von 1,8 - 2,9, 5,6 - 6,0, 6,0 - 6,2, 6,2 - 6,5, 6,5 - 7,0, 7,0 - 7,3 und 7,3 - 7,8 auf, wobei das entsprechende Absorptionsverhältnis 8:4:2:4:1:2:2 beträgt. Bei der Hochgeschwindigkeitsflüssigkeitschromatographie wird nur ein einziger Peak nach 180 Sekunden beobachtet. Aus diesen Analysewerten geht hervor, daß die Flüssigkeit (f) eine Verbindung der gleichen Struktur ist, wie sie die Flüssigkeit (e) gemäß der Herstellungsmethode 5 aufweist.

Herstellung 7

54 Teile DOP und 28 Teile eines im Handel erhältlichen Itaconsäureanhydrids werden in ein Reaktionsgefäß gegeben. Nach einem Stickstoffersatz unter vermindertem Druck wird das Reaktionsgefäß in ein Ölbad mit einer Temperatur von 150°C eingetaucht. Man läßt die Reaktionsmischung durch Erhitzen während einer Zeitspanne von 240 Minuten unter Rühren reagieren. Das Reaktionsprodukt ist eine viskose Flüssigkeit, die nach der Entfernung ein farbloser, transparenter und glasartiger Feststoff mit einem Erweichungspunkt von 84 bis 88°C wird. Bei einer Umkristallisation dieser Substanz aus Tetrahydrofuran/Hexan (1:1) erhält man 72 Teile der gesuchten Verbindung mit folgender Struktur:



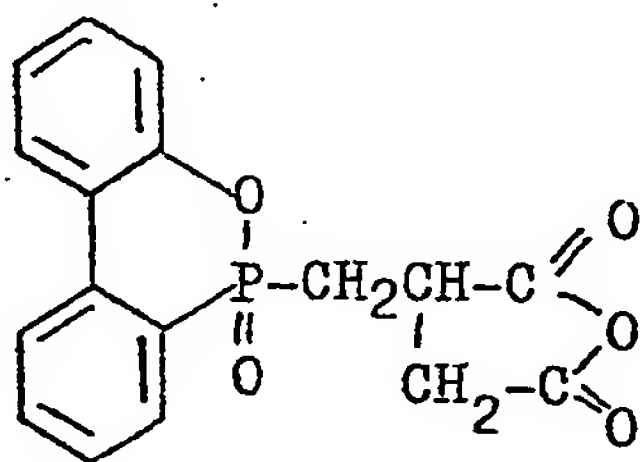
Das auf diese Weise erhaltene gereinigte Produkt besteht aus weißen nadelähnlichen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von

-32-

187,4°C. Das Infrarotspektrum der Kristalle weist einen maximalen Absorptionswert bei 2940, 1788, 1600, 1480, 1438, 1235, 1120, 1068, 914, 760, 720, 620 bzw. 530 cm^{-1} auf. Die Elementaranalysewerte sind wie folgt: P = 9,42 %, C = 62,29 % und H = 4,14 %. Diese Werte stimmen gut mit den theoretischen Werten P = 9,44 %, C = 62,20 % und H = 3,99 % überein.

Herstellung 8

32,8 Teile der weiter oben erwähnten Phosphorverbindung (q), die durch die nachfolgende Formel wiedergegeben wird, 31,0 Teile Äthylenglykol und 0,04 Teile Kaliumtitanyloxalat werden in einen Autoklaven eingefüllt, der mit einer Druck- und Temperatursteuerungseinrichtung versehen ist. Man läßt die Reaktionsmischung unter einer Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 200 bis 220°C während einer Zeitspanne von 120 Minuten unter Rühren reagieren. Der Druck des Reaktionssystems wird dann allmählich auf 1 mm Hg in 60 Minuten vermindert. Anschließend wird die Reaktionsmischung während einer Zeitspanne von 120 Minuten bei einer Temperatur von 220°C unter einem Druck unterhalb 1 mm Hg umgesetzt. Das erhaltene Produkt ist ein gelber Feststoff mit einem Erweichungspunkt von 75°C. Sein Phosphorgehalt beträgt 8,30 %.



(q)

Herstellung 9

35,8 Teile 9,10-Dihydro-10-(1,2-dicarboxy)-äthyl-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid, 31 Teile Äthylenglykol und 0,04 Teile Kaliumtitanyloxalat werden in den gleichen Autoklaven eingefüllt, wie er zur Durchführung der Methode 8 verwendet worden ist. Man läßt die Reaktionsmischung unter

-33-

einer Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 160 bis 240°C während einer Zeitspanne von 120 Minuten unter Rühren reagieren. Der Druck des Reaktionssystems wird dann allmählich auf 1 mm Hg in 60 Minuten herabgesetzt. Anschließend läßt man die Reaktionsmischung bei 240°C unter einem Druck von 1 mm Hg während einer Zeitspanne von 60 Minuten reagieren. Das erhaltene Produkt ist ein gelber Feststoff mit einem Erweichungspunkt von ungefähr 30°C. Sein Phosphorgehalt beträgt 8,90 %.

Herstellung 10

Eine Mischung aus 18,7 g 9,10-Dihydro-10-(2,3-dimethoxycarbonyl)-propyl-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid, 14,4 Teilen 1,4-Cyclohexandimethanol und 0,02 Teilen Ammoniumtitanyloxalat wird in den gleichen Autoklaven eingefüllt, der zur Durchführung der Methode 8 verwendet worden ist, und unter einer Stickstoffatmosphäre innerhalb eines Temperaturbereiches von 200 bis 250°C während einer Zeitspanne von 90 Minuten umgesetzt. Der Druck des Reaktionssystems wird allmählich auf 5 mm Hg in 60 Minuten reduziert. Anschließend läßt man die Mischung bei 250°C unter einem Druck von 5 mm Hg reagieren. Das erhaltene Produkt ist ein gelber Feststoff mit einem Erweichungspunkt von 78°C. Sein Phosphorgehalt beträgt 6,48 %.

Herstellung 11

18,7 Teile 9,10-Dihydro-10-(1,2-dicarboxy)-äthyl-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid, 8,7 Teile Dimethylphthalat, 24,8 Teile Äthylenglykol, 0,01 Teile Zinkacetat und 0,02 Teile Kaliumtitanyloxalat werden in das gleiche Reaktionsgefäß eingefüllt, das zur Durchführung der Methode 8 verwendet worden ist. Die Reaktionsmischung wird unter einer Stickstoffatmosphäre innerhalb eines Temperaturbereiches von 150 bis 240°C während einer Zeitspanne von 200 Minuten unter Rühren umgesetzt. Der Druck des Reaktionssystems wird allmählich

auf 1 mm Hg in 60 Minuten herabgesetzt. Anschließend läßt man die Reaktionsmischung bei 250°C unter einem Druck unterhalb 1 mm Hg während einer Zeitspanne von 100 Minuten reagieren. Das erhaltene Produkt ist ein gelber Feststoff mit einem Erweichungspunkt von 79°C. Sein Phosphorgehalt beträgt 5,41 %.

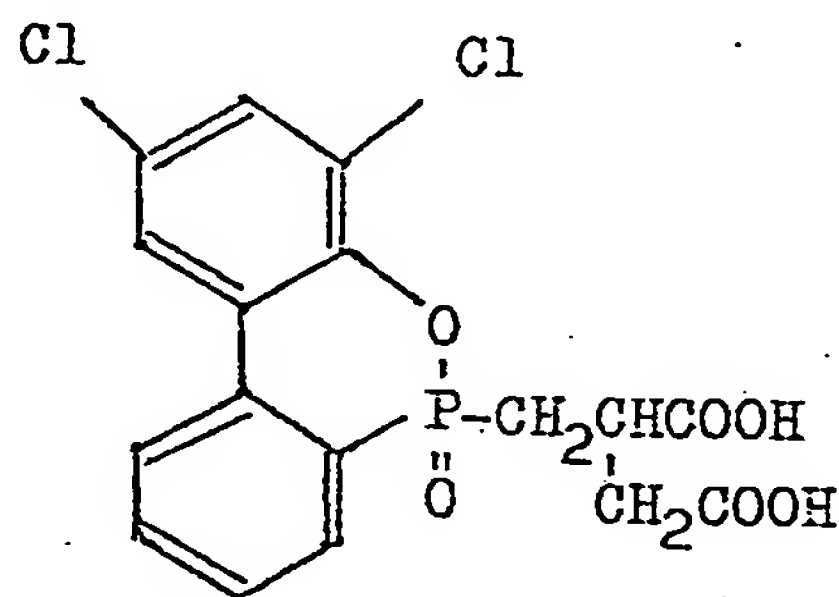
Herstellung 12

32,8 Teile der Phosphorverbindung (q), 12,4 Teile Äthylen-glykol und 19,0 Teile 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan sowie 0,04 Teile Kaliumtitanyloxalat werden in den gleichen Autoklaven eingefüllt, wie er zur Durchführung der Methode 8 verwendet worden ist. Die Reaktionsmischung wird unter einer Stickstoffatmosphäre innerhalb eines Temperaturbereiches von 150 bis 200°C während einer Zeitspanne von 60 Minuten umgesetzt. Dann wird der Druck des Reaktionssystems auf 1 mm Hg während einer Zeitspanne von 80 Minuten reduziert. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei 210°C unter einem Druck von 1 mm Hg während einer Zeitspanne von 120 Minuten umgesetzt. Das erhaltene Produkt ist ein gelber Feststoff mit einem Erweichungspunkt von 78°C. Sein Phosphorgehalt beträgt 5,70 % und der Bromgehalt 17,63 %.

Herstellung 13

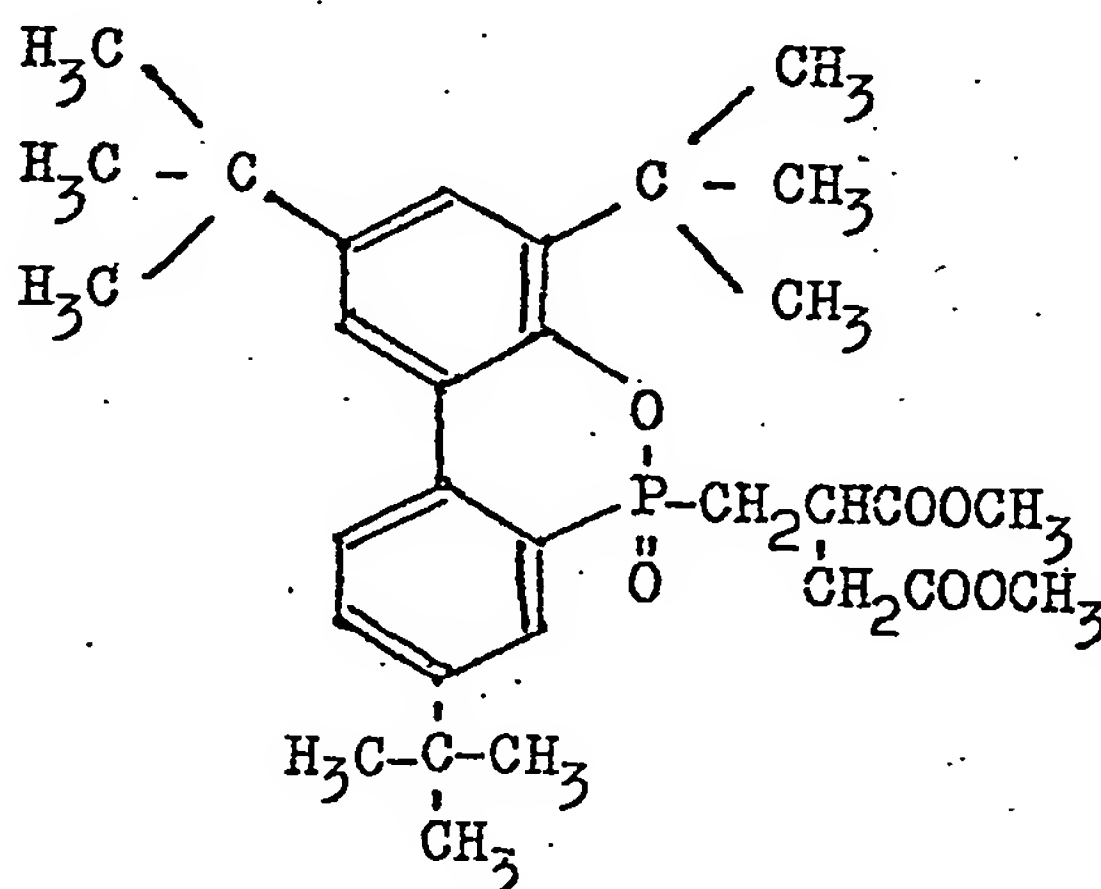
570 g 6,8-Dichlor-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid werden in einen Fünfhalskolben mit einem Fassungsvermögen von 1000 ml, der mit einem Thermometer, einem Gas-einfüllungseinlaß, einem Gasablaß, einem Einfülleinlaß und einem Rührer versehen ist, eingefüllt. Während Stickstoffgas in den Kolben eingeblasen wird, wird die Temperatur des Inhalts erhöht. Nachdem die Temperatur 160°C erreicht hat, wird mit dem Rühren begonnen. 260 g Itaconsäure werden allmählich bei dieser Temperatur zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe läßt man die Reaktion während einer weiteren Zeitspanne von 7 Stunden fortlaufen. Dabei erhält man ein hellgelbes harzartiges Reaktionsprodukt. Durch eine Analyse des

Infrarotabsorptionsspektrums stellt man fest, daß dieses Reaktionsprodukt eine Verbindung der folgenden Struktur ist:



Herstellung 14

576 g 2,6,8-Tri-tert.-butyl-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid werden in den gleichen Fünfhalskolben, wie er zur Durchführung der Methode 13 verwendet worden ist, eingefüllt. Während Stickstoffgas in den Kolben eingeblasen wird, wird die Temperatur des Inhalts erhöht. Bei 150°C werden 237 g Dimethylitaconat allmählich tropfenweise unter Rühren zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur während einer weiteren Zeitspanne von 10 Stunden zur Beendigung der Reaktion gehalten. Durch eine Analyse des Infrarotabsorptionsspektrums stellt man fest, daß das Reaktionsprodukt eine Verbindung der folgenden Struktur ist:



Beispiel 1

Eine Mischung aus 388 Teilen Dimethylterephthalat, 248 Teilen Äthylenglykol, 9,4 Teilen der Phosphor-enthaltenden Verbindung (b), 0,09 % Zinkacetat und 0,03 % Antimontrioxid, bezogen auf das Dimethylterephthalat, wird während einer Zeitspanne von 120 Minuten auf 150 bis 230°C zur Bewirkung einer Umesterungsreaktion erhitzt. Dann wird die Temperatur des Reaktionssystems auf 275°C in 30 Minuten erhöht. Der Druck des Systems wird allmählich vermindert, bis er 0,2 mm Hg nach 45 Minuten erreicht hat. Man läßt die Reaktion unter diesen Bedingungen während einer weiteren Zeitspanne von 80 Minuten fortlaufen. Die Intrinsikviskosität des erhaltenen Polymeren beträgt 0,56, der Schmelzpunkt 256°C und die Menge des in den Polymeren zurückbleibenden Phosphors 97 %. Die flammhemmende Wirkung beträgt das 5,1-fache.

Beispiel 2

Es wird ein Polymeres nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode hergestellt, mit der Ausnahme, daß 9,8 Teile der Phosphorverbindung (m) anstelle der Phosphorverbindung, wie sie gemäß Beispiel 1 eingesetzt worden ist, verwendet werden. Das erhaltene Polymere besitzt eine Intrinsikviskosität von 0,54, einen Schmelzpunkt von 255°C und einen Phosphorgehalt von 91 %. Die flammhemmende Wirkung beträgt das 5,1-fache.

Vergleichsbeispiel 1

Es wird die Umesterungsreaktion in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 10,2 Teile Triphenylphosphat anstelle der Phosphorverbindung, wie sie gemäß Beispiel 1 eingesetzt worden ist, verwendet werden. Während der Reaktion beginnt Äthylenglykol abzudestillieren, wodurch die Beendigung der Reaktion behindert wird, so daß es unmöglich ist, das gesuchte Polymere zu erhalten.

-37-

Vergleichsbeispiel 2

Eine Mischung aus 388 Teilen Dimethylterephthalat, 248 Teilen Äthylenglykol, 0,03 % Zinkacetat und 0,03 % Antimontrioxid, bezogen auf das Dimethylterephthalat, wird auf 150 bis 230°C während einer Zeitspanne von 120 Minuten zur Bewirkung einer Umesterungsreaktion erhitzt. 10,2 Teile Triphenylphosphat werden diesem Reaktionssystem zugesetzt. Die Temperatur des Systems wird auf 270°C in 30 Minuten erhöht und der Druck des Systems allmählich herabgesetzt. Zu diesem Zeitpunkt steigt die Viskosität scharf an und die Reaktionsmischung geliert. Daher können gewünschte Polyesterfasern nicht erhalten werden.

Vergleichsbeispiel 3

Ein Polymeres wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen Methode hergestellt, mit der Ausnahme, daß 8,1 Teile Diäthylbenzolphosphonat anstelle der Phosphorverbindung, die gemäß Beispiel 1 verwendet wird, eingesetzt. Die Intrinsikviskosität des erhaltenen Polymeren beträgt 0,59, der Schmelzpunkt 256°C und der verbleibende Phosphorgehalt 45 %. Die flammhemmende Wirkung beträgt das 3,2-fache.

Beispiel 3

Eine Mischung aus 388 Teilen Dimethylterephthalat, 248 Teilen Äthylenglykol, 14,6 Teilen der Phosphorverbindung (p), 0,07 % Zinkacetat, 0,02 % Kaliumtitanyloxalat und 0,01 % Antimontrioxid, bezogen auf das Dimethylterephthalat, wird auf 150 bis 230°C zur Durchführung einer Umesterungsreaktion erhitzt. Die Temperatur dieses Reaktionssystems wird auf 275°C während einer Zeitspanne von 30 Minuten erhitzt. Der Druck des Systems wird allmählich reduziert, bis er nach 45 Minuten 0,2 mm Hg erreicht hat. Unter diesen Bedingungen setzt man die Reaktion während einer Zeitspanne von 60 Minuten fort. Die Intrinsikviskosität des erhaltenen Polymeren beträgt 0,61, der Schmelzpunkt 254°C und der Gehalt an zurückgebliebenem Phosphor 93 %. Die flammhemmende

38-

Wirkung beträgt das 5,2-fache.

Beispiel 4

Eine Mischung aus 388 Teilen Dimethylterephthalat, 248 Teilen Äthylenglykol, 5,7 Teilen der Phosphorverbindung, die gemäß Beispiel 1 verwendet worden ist, 23 Teilen 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyäthoxyphenyl)-propan, 0,05 % Zinkacetat und 0,05 % Antimontrioxid, bezogen auf das Dimethylterephthalat, wird auf 150 bis 230°C während einer Zeitspanne von 120 Minuten zur Bewirkung einer Umesterungsreaktion erhitzt. Die Temperatur des Systems wird auf 275°C in 30 Minuten erhöht und der Druck des Systems allmählich bis zur Erreichung eines Wertes von 0,2 mm Hg nach 45 Minuten reduziert. Unter diesen Bedingungen wird die Reaktion während einer Zeitspanne von weiteren 100 Minuten fortgesetzt. Die Intrinsikviskosität des erhaltenen Polymeren beträgt 0,59, der Schmelzpunkt 250°C und der Gehalt an zurückbleibendem Phosphor 96 %. Die flammhemmende Wirkung beträgt das 5,6-fache.

Beispiel 5

Eine Mischung aus 335 Teilen Terephthalsäure, 248 Teilen Äthylenglykol, 0,2 Teilen Antimontrioxid und 1,0 Teil Triäthylamin wird auf 230°C unter einem Druck von 2,5 kg/cm² während einer Zeitspanne von 60 Minuten erhitzt. Zu diesem Zeitpunkt werden 10,3 Teile der Phosphorverbindung (s) zugesetzt. Die Reaktion wird bei 230°C sowie unter einem Druck von 2,5 kg/cm² fortgesetzt. Das erhaltene Produkt wird in ein Reaktionsgefäß für eine Polykondensation überführt. Die Temperatur des Systems wird von 230 auf 275°C in 40 Minuten erhöht. Der Druck wird allmählich auf 0,3 mm Hg herabgesetzt. Die Reaktion wird während einer Zeitspanne von 60 Minuten bei 275°C sowie bei 0,3 mm Hg fortgesetzt. Die Intrinsikviskosität des erhaltenen Polymeren beträgt 0,59, der Schmelzpunkt 254°C und die Menge an zurückbleibendem Phosphor 94 %. Die flammhemmende Wirkung beträgt das 5,0-fache.

-39-

Beispiel 6

Das gemäß Beispiel 1 erhaltene Polymere wird in der üblichen Weise bei einer Temperatur von 290°C sowie mit einer Spinn- geschwindigkeit von 300 m/min zur Gewinnung eines nichtverstreck- ten Garns versponnen. Das nichtverstreckte Garn wird dann in der üblichen Weise bei einer Dorn-temperatur von 80 bis 85°C zur Her- ausfindung des maximalen Verstreckverhältnisses verstreckt, bis das Garn bricht. Das maximale Verstreckungsverhältnis beträgt das 6,1-fache.

Vergleichsbeispiel 4

Eine Mischung aus 388 Teilen Dimethylterephthalat, 248 Teilen Äthylenglykol, 7,4 Teilen Diäthyl-2-äthoxycarbonyläthylphospho- nat, 0,09 % Zinkacetat, 0,02 % Kaliumtitanyloxalat und 0,01 % Antimontrioxid, bezogen auf das Dimethylterephthalat, wird wäh- rend einer Zeitspanne von 120 Minuten auf 150 bis 230°C zur Bewirkung einer Umesterungsreaktion erhitzt. Dann wird die Tem- peratur dieses Systems auf 275°C in 30 Minuten erhöht. Der Druck dieses Systems wird allmählich vermindert, bis er nach 45 Minuten 0,2 mm Hg erreicht hat. Unter diesen Bedingungen wird die Reak- tion während einer weiteren Zeitspanne von 35 Minuten fortgeführt. Die Intrinsikviskosität des erhaltenen Polymeren beträgt 0,56, der Schmelzpunkt 256°C und der Gehalt an zurückgehaltenem Phos- phor 97 %. Die flammhemmende Wirkung beträgt das 5,1-fache. Beim Verstrecken dieses Polymeren nach der in Beispiel 6 beschrie- benen Methode wird ein maximales Verstreckungsverhältnis von dem 5,7-fachen ermittelt.

Beispiel 7

Eine Mischung aus 500 Teilen Dimethylterephthalat, 360 Teilen Äthylenglykol, 20,2 Teilen der die Phosphor enthaltende Verbin- dung enthaltenden Flüssigkeit (E), die gemäß der Herstellungsme- thode 5 erhalten worden ist, 0,045 % Zinkacetat und 0,05 % Anti-

montrioxid, bezogen auf das Dimethylterephthalat, wird in einen Autoklaven eingefüllt und auf 150 bis 230°C während einer Zeitspanne von 120 Minuten zur Bewirkung einer Umesterungsreaktion erhitzt. Die Temperatur des Reaktionssystems wird in 30 Minuten auf 275°C erhöht. Der Druck des Systems wird allmählich vermindert, bis er nach 45 Minuten 0,2 mm Hg erreicht hat. Unter diesen Bedingungen wird die Reaktion während einer Zeitspanne von 60 Minuten fortgesetzt. Die Intrinsikviskosität des erhaltenen Polymeren beträgt 0,636, der Schmelzpunkt 257°C und der Gehalt an zurückbleibendem Phosphor in dem Polymeren 99 % (Gehalt 3025 ppm als Phosphoratom). Dieses Polymere wird bei 290°C mittels einer extruderartigen Spinnvorrichtung in der üblichen Weise versponnen. Die auf diese Weise erhaltene Faser wird um das 3,8-fache ihrer Länge auf einer heißen Platte mit einer Temperatur von 87°C in der üblichen Weise verstreckt, wobei die fertige Faser erhalten wird, deren Festigkeit 5,6 g/d und deren Dehnung 36 % beträgt. Diese Faser wird zu einem Trikot gewirkt, worauf ihre Flammfestigkeit nach der Flammfestigkeitsstandardmethode (Spiralmethode) ermittelt wird, die von dem Fire Services Act Enforcement Ordinance Section 4, Subsection 3, Absatz 4, Japan, festgelegt worden ist. Die Zündungszeit beträgt das 5-fache. Im Vergleich zu der Tatsache, daß die Zündungszeit der Polyesterfaser, die keine Phosphorverbindung enthält, unterhalb dem 2-fachen liegt, besitzt diese Faser eine ausgezeichnete Flammfestigkeit.

Beispiel 8

Es wird ein Polymeres nach der in Beispiel 7 beschriebenen Methode hergestellt, mit der Ausnahme, daß 21,9 Teile der Flüssigkeit (F), die gemäß Beispiel 6 erhalten wird, anstelle der Phosphor-enthaltenden Verbindung, wie sie gemäß Beispiel 7 verwendet worden ist, eingesetzt werden. Die Intrinsikviskosität des erhaltenen Polymeren beträgt 0,629, der Schmelzpunkt 258°C und der Gehalt an zurückgehaltenem Phosphor 98 %. Die flammhemmende Wirkung beträgt das 5,5-fache.

Beispiel 9

Eine Mischung aus 500 Teilen Dimethylterephthalat, 360 Teilen Äthylenglykol, 20 Teilen der Phosphorverbindung (z), 0,045 % Manganacetat und 0,02 % eines amorphen Germaniumdioxids, bezogen auf das Dimethylterephthalat, wird in ein Reaktionsgefäß eingeführt und auf 150 bis 230°C während einer Zeitspanne von 140 Minuten zur Bewirkung der Umesterungsreaktion erhitzt. Nachdem 0,34 Teile Trimethylphosphat dieser Reaktionsmischung zugesetzt worden sind, wird die Temperatur dieses Reaktionssystems auf 275°C während einer Zeitspanne von 40 Minuten erhitzt. Der Druck des Systems wird allmählich solange reduziert, bis er nach 40 Minuten 0,1 mm Hg erreicht hat. Unter diesen Bedingungen wird die Reaktion während einer Zeitspanne von 95 Minuten fortgesetzt. Die Intrinsikviskosität des erhaltenen Polymeren beträgt 0,601, der Schmelzpunkt 257°C und die Menge des in dem Polymeren zurückgehaltenen Phosphors 90 %. Die flammhemmende Wirkung beträgt das 5,5-fache.

Beispiel 10

Eine Mischung aus 2500 Teilen Dimethylterephthalat, 1600 Teilen Äthylenglykol, 0,04 Gew.-% Zinkacetat und 0,05 Gew.-% Antimontrioxid wird bei 150 bis 230°C während einer Zeitspanne von 120 Minuten einer Umesterungsreaktion unterzogen. Die Temperatur dieses Reaktionssystems wird allmählich erhöht, wobei gleichzeitig der Druck in der Weise reduziert wird, daß nach 100 Minuten die betreffenden Werte 275°C bzw. 0,09 mm Hg betragen. Die Polymerisation wird während einer weiteren Zeitspanne von 30 Minuten fortgesetzt. Die Intrinsikviskosität des erhaltenen Polymeren beträgt 0,62 und der b-Wert des Polymeren, gemessen mittels eines Color Difference Meter 101-D, hergestellt von der Nippon Denshoku Kogyo Co., 3,0. Das flammfestmachende Mittel, das gemäß der Herstellungsmethode 9 erhalten worden ist, wird zu Körnern zerstoßen und mit Pellets dieses Polymeren mittels einer Mischvorrichtung vermischt, wobei die Körner des flammhemmenden Mittels 6,2 Gew.-% der Mischung ausmachen. Die Mischung wird dann in der üblichen Weise

Tabelle I zu entnehmen ist, werden jeweils in Reaktionsgefäße gegeben und bei 150 bis 230°C während einer Zeitspanne von 120 Minuten einer Umesterungsreaktion unterzogen. Jedem der Reaktionsgefäße werden 46,5 Teile der Phosphorzubereitung (Flüssigkeit (F), erhalten gemäß der Herstellungsmethode 6) sowie der vorgeschriebenen Menge einer jeden Phosphorverbindung als Stabilisierungsmittel, vgl. Tabelle I, zugesetzt. Dann wird die Temperatur des Reaktionssystems auf 275°C in 40 Minuten erhöht und der Druck allmählich in der Weise vermindert, daß er nach 40 Minuten 0,1 mm Hg erreicht hat. Unter diesen Bedingungen wird die Reaktion fortgesetzt. Die Polymerisationszeit sowie die charakteristischen Werte eines jeden der auf diese Weise erhaltenen Polymeren gehen aus der Tabelle I hervor. Die Farbtonung (b-Wert) der in der Tabelle I gezeigten Polymeren wird anhand von Polymerpellets (0,8 mm x 4 mm) gemessen, die in eine Zelle mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Höhe von 30 mm eingepackt werden. Die Messung erfolgt mittels eines Color Difference Meter 101-D, hergestellt von der Nippon Denshoku Co. Die Transparenz des Polymeren beim Schmelzen wird ebenfalls untersucht, wobei die Ergebnisse in der Tabelle I zusammengefaßt sind.

Wie aus der Tabelle I hervorgeht, verbessert die Zugabe der Phosphorverbindungen als Stabilisierungsmittel sogar in Gegenwart der Phosphorverbindung gemäß vorliegender Erfindung die Polymerfarbe und -transparenz. Die flammhemmende Wirkung eines jeden Polymeren beträgt das 5,6- bis 5,8-fache, so daß keine Verminderung der Flammfestigkeit durch die Zugabe der Stabilisierungsmittel festgestellt wird.

Tabelle I

Bei- spiel	Katalysator, Teile	Phosphorverbindung, Teile	Polymeri- sations- zeit, min	Intrin- sisko- sität	Transparenz	Farbtönung, b-Wert
12	Zn-Acetat 0,175 Sb-Trioxid 0,25	Diäthyl-2-äthoxycarbonyl- äthylphosphonat 0,46	65	0,62	vollständig transparent	5,2
13	Zn-Acetat 0,17 Co-Acetat 0,02 Sb-Trioxid 0,25	Diäthyl-2-äthoxycarbonyl- äthylphosphonat 0,57	80	0,61	"	4,2
14	Mn-Acetat 0,2 Sb-Trioxid 0,25	Trimethylphosphat 0,22	105	0,60	"	4,8
15	Mn-Acetat 0,2 Ge-Dioxid 0,1	Triphenylphosphit 0,50	100	0,60	"	4,3
16	Ca-Acetat 0,6 Ge-Dioxid 0,1	Trimethylphosphat 0,33	105	0,59	"	4,2
17	Zn-Acetat 0,175 Sb-Trioxid 0,25	---	70	0,62	leicht trübe	7,5

709817/1106

- 43 -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.